PROCESE DE ARDERE

Bogdan Horbaniuc
Gheorghe Dumitraşcu

Editura POLITEHNIUM
Iaşi, 2008

PREFAŢĂ

Această lucrare cu caracter monografic este destinată celor care, în practica inginerească, au de soluționat probleme care implică arderea substanțelor combustibile. Procesele de ardere sunt prezente în industriile energetică, metalurgică, petrochimică, a materialelor de construcții, alimentară şi diverse industrii prelucrătoare. Practic, puține ramuri industriale nu fac apel la aceste procese. În transporturi, propulsia se realizează actualmente practic în exclusivitate pe baza arderii combustibililor fosili sau regenerabili. Putem deci afirma că nu există domeniu al vieții umane în care arderea să nu fie prezentă. Din această cauză, şi ținând cont de efectele secundare produse (poluarea şi încălzirea globală sunt cauzate de combustie), o bună cunoaştere şi stăpânire a proceselor de ardere sunt necesare pentru a economisi combustibil şi a reduce gradul de poluare.

Prezenta carte tratează procesele de ardere plecând de la baze (termodinamică, termochimie, cinetică chimică şi combustibili) şi abordează calculul arderii cu sau fără disociere pentru cele trei tipuri de combustibili (solizi, lichizi şi gazoşi). Se abordează deasemeni controlul arderii şi se tratează pe larg problematica poluării produse prin ardere şi metodele de reducere a acesteia.

O atenție specială se acordă arderii cu aer îmbogățit cu oxigen (oxi-combustia), care este o metodă eficientă utilizată în tehnicile de sechestrare a dioxidului de carbon.

In carte este prezentat pe larg cu titlu de exemplu algoritmul de calcul dezvoltat de autori pentru arderea cu disociere a unui combustibil gazos cu aer îmbogățit cu oxigen (mergând până la 100% O_2), iar programul de computer scris şi rulat pe baza acestui algoritm este prezentat într-o anexă.

Autorii îşi exprimă speranța că prezenta carte va fi utilă celor care o vor consulta şi că observațiile şi propunerile de îmbunătățire a conținutului pentru o eventuală ediție viitoare vor da măsura interesului trezit în rândul specialiştilor în domeniu.

Iaşi, 2008

Autorii

Menţiune: Această carte a fost elaborată în cadrul grantului CEEX nr. 281/2006 intitulat „Noi tipuri de camere de ardere policarburante cu funcționare în regim pulsatoriu” – PULSOCAM.

CUPRINS

CAPITOLUL 1.

NOŢIUNI DE TERMODINAMICĂ

1.1. GENERALITĂŢI

Termodinamica este un capitol fundamental al fizicii clasice, care studiază forma termică a interacțiunilor energetice. *Sistemul termodinamic* este o porțiune a lumii materiale care este privită separat, fiind delimitată prin suprafețe ipotetice, numite *frontiere*, *granițe* sau *suprafețe de control*. Sistemul termodinamic este studiat prin prisma interacțiunilor sale energetice şi sub formă de transfer de substanță (masă) în raport cu restul lumii înconjurătoare, numită *mediu exterior*. Sistemul termodinamic care poate schimba substanță cu exteriorul se numeşte *sistem deschis*, iar cel care nu poate schimba masă cu mediul exterior, se numeşte *sistem închis*.

Situația în care se află sistemul la un moment dat, se numeşte stare termodinamică. Aceasta poate fi cunoscută prin măsurarea unor mărimi fizice caracteristice, numite *proprietăți* sau *parametri de stare*. Parametrii de stare uzuali sunt *temperatura*, *presiunea* şi *volumul*. Parametrii de stare pot fi *extensivi* (depind de cantitatea de substanță – ex.: volumul) sau *intensivi* (nu depind de cantitatea de substanță – ex.: temperatura). Prin convenție, parametrii de stare extensivi se notează cu majusculă, iar cei intensivi cu minusculă. Parametrii extensivi raportați la masă se numesc *specifici* sau *masici* şi se notează cu minusculă. De exemplu, volumul raportat la masă, se numeşte *volum specific* sau *volum masic* (*v*):

$$v = \frac{V}{m} \quad \left[\frac{m^3}{kg}\right] \tag{1.1}$$

Cantitatea de substanță se poate exprima fie prin intermediul masei (*m*), fie în *kilomoli* (masă molară - M). Kilomolul este cantitatea de substanță care, exprimată în kg, este numeric egală cu masa moleculară a substanței şi deci se măsoară în kg / kmol. Vom nota mărimile molare cu majuscule ronde. Legătura dintre o mărime molară (raportată la masa molară M) şi una masică (raportată la masa *m*) este exemplificată de relația:

$$\mathscr{V} = Mv \quad \left[\frac{m^3}{kmol}\right] \tag{1.2}$$

unde $\mathscr{V}$ este volumul molar.

Un sistem este în echilibru atunci când există egalitatea dintre mărimile de stare ale sistemului şi cele ale mediului exterior. Echilibrul include mai multe aspecte (condiții):

- echilibrul *termic*, atunci când există egalitatea temperaturilor;
- echilibrul *mecanic*, atunci când presiunile sunt egale;
- echilibrul *chimic*, atunci când există egalitatea potențialelor chimice.

Echilibrul se instalează atunci când sunt satisfăcute **simultan** toate condițiile de echilibru.

Temperatura este un parametru intensiv de stare care reflectă intensitatea agitației termice. Se utilizează două scări de temperatură: scara empirică Celsius, definită pe punctele de topire a gheții şi de fierbere a apei la presiune atmosferică normală (101325 Pa), respectiv scara absolută (Kelvin), definită pe considerații termodinamice. Cele două scări au aceeaşi unitate (1^oC = 1K), diferind doar prin origine. Relațiile dintre temperaturile exprimate în cele două scări sunt:

$$t = T - 273{,}15 \quad \left[{}^oC\right] \tag{1.3}$$

$$T = t + 273{,}15 \quad \left[K\right] \tag{1.4}$$

1.2. MĂRIMI ENERGETICE

Energia este un concept fundamental, prin care se înțelege capacitatea unui sistem de a produce un efect. Energia îmbracă o multitudine de forme (mecanică, termică, chimică, electromagnetică etc.), trecând dintr-o formă în alta şi de la un sistem la altul, întotdeauna în cantități echivalente. Obiectul de studiu al termodinamicii îl constituie formele termice de energie şi conversia reciprocă în alte forme. Formele de acumulare a energiei termice sunt *energia internă* şi *entalpia*, iar forma de transfer o constituie *căldura*. Formele de acumulare caracterizează starea sistemului, motiv pentru care se numesc şi *funcții de stare*, iar forma de transfer se manifestă doar în timpul trecerii sistemului dintr-o stare în alta (proces termodinamic), motiv pentru care căldura se numeşte *mărime de proces*.

Energia nu este o cantitate **absolută**, deoarece unei stări oarecare îi putem asocia o valoare arbitrară a energiei, stabilită prin convenție; deobicei determinăm variații de energie.

1.2.1. Energia internă

Energia internă (notată *U*) este o mărime extensivă de stare care reprezintă suma energiilor particulelor care alcătuiesc un corp şi caracterizează la nivel macroscopic energia termică a corpului într-o stare dată. Este de fapt în principal energia de agitație termică a particulelor componente.

1.2.2. Entalpia

Ca şi energia internă, entalpia (notată *H*) este o funcție de stare extensivă, dar care nu are suport fizic decât în cazul proceselor izobare, în care variația sa măsoară căldura schimbată. Entalpia se defineşte matematic prin expresia:

$$H = U + pV \quad [J] \tag{1.5}$$

Într-un proces elementar[1], diferențiala entalpiei se calculează astfel:

$$dH = d\left(U + pV\right) = dH + d\left(pV\right) = dH + pdV + Vdp \tag{1.6}$$

Într-un proces finit între stările *1* şi *2*, variația de entalpie se calculează cu relația:

$$\Delta H = \int_{1}^{2} dH = H_2 - H_1 = \Delta U + \Delta\left(pV\right) = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 \tag{1.7}$$

Entalpia este importantă în termochimie, deoarece reacțiile chimice studiate

[1] Un proces elementar este un proces între două stări infinit apropiate, astfel încât variațiile parametrilor de stare au caracter diferențial, fiind infinitezimale.

se petrec la presiune constantă, or entalpia – aşa cum s-a văzut – măsoară efectul termic la presiune constantă.

1.2.3. Căldura

Căldura este o mărime de proces care intervine atunci când sistemul schimbă cu mediul exterior energie sub formă termică. Într-un proces elementar, căldura schimbată se scrie:

$$\delta Q = mcdT \quad [J] \tag{1.8}$$

unde: *m* – masa [kg];
c – căldura specifică [J/kgK];
T – temperatura absolută [K].

Observaţie

În ecuaţia (1.8), simbolul δ denotă o cantitate elementară şi nu o diferenţială, datorită caracterului specific al mărimilor de proces, a căror valoare depinde de drum. Diferenţiala se utilizează numai în cazul mărimilor de stare.

Pentru un proces finit între stările *1* şi *2*, căldura schimbată se calculează prin integrare:

$$Q_{12} = \int_1^2 dQ = \int_1^2 mcdT \tag{1.9}$$

Prin convenţie, căldura primită de sistem este pozitivă (Q > 0), iar cea cedată de sistem mediului exterior, este negativă (Q < 0).

1.3. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

Principiul I afirmă că energia nu poate fi creată şi este indestructibilă, ea trecând dintr-o formă în alta în cantităţi echivalente.

În formă diferențială, expresia Principiului I este:

$$\delta Q = dU + pdV = dH - Vdp \qquad (1.10)$$

În formă finită, scriem:

$$Q_{12} - L_{12} = U_2 - U_1 \qquad (1.11)$$

unde L_{12} reprezintă lucrul mecanic de variație a volumului.

1.4. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

Dacă Principiul I afirmă că energia se conservă, Principiul II statuează că transformarea integrală în mod ciclic (continuu) a unei cantități de căldură în lucru mecanic este imposibilă, deoarece o parte din această căldură trebuie cedată unui alt sistem decât cel în care are loc conversia în lucru mecanic. În mod similar, extragerea în mod continuu a unei cantități de căldură de la un corp mai rece şi transferul acesteia către unul mai cald, nu se poate realiza decât cu consum de energie din exterior. Principiul II introduce o nouă mărime de stare, de extremă importanță, şi anume *entropia* (S):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \left[\frac{J}{k}\right] \qquad (1.12)$$

Relația de mai sus reprezintă expresia matematică a Principiului II pentru procese reversibile[2] (ideale). Pentru cazul proceselor ireversibile[3] (reale), scriem:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen} \qquad (1.13)$$

---

[2] Un proces se numeşte *reversibil* dacă se desfăşoară cu viteză infinit mică, astfel încât procesul invers trece prin **exact** aceleaşi stări ca şi cel direct, ceea ce este echivalent cu a afirma că revenirea sistemului în starea de plecare prin procesul invers nu necesită introducerea unor schimbări permanente în mediul exterior.

[3] Un proces este *ireversibil* fie dacă se desfăşoară cu viteză finită, fie dacă viteza este infinit mică, dar revenirea în starea inițială prin procesul invers se face prin stări intermediare **diferite**, deci atingerea stării de plecare nu este posibilă decât prin introducerea unor modificări permanente în mediul exterior.

unde δS_{gen} reprezintă generarea de entropie datorită ireversibilităților.

Observație
Deşi aparent contradictorie, notația pentru generarea de entropie este corectă deoarece mărimea acesteia depinde de proces, deci aici entropia îmbracă forma unei mărimi de proces.

Pentru un proces finit între stările *1* şi *2*, variația de entropie se calculează prin integrare:

– pentru procese reversibile:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{1.14}$$

– pentru procese ireversibile:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen} \tag{1.15}$$

Rezultă de aici extrema importanță şi semnificație a entropiei, şi anume aceea de a constitui o măsură a gradului de ireversibilitate a proceselor termodinamice.

1.5. GAZUL PERFECT

1.5.1. Ecuaţia termică de stare a gazelor perfecte

Gazul perfect este un model simplificat al gazelor reale, bazat pe ipoteza că moleculele sale, punctiforme, interacționează doar prin ciocniri perfect elastice, între ele neexercitându-se forțe de atracție sau respingere.

Ecuația termică de stare a gazului perfect se poate scrie în două moduri, funcție de exprimarea cantității de substanță:

a) în kg:
   - pentru 1 kg:

$$pv = RT \tag{1.16}$$

unde *R* reprezintă constanta caracteristică a gazului considerat, exprimată în [J/kgK]

- pentru *m* kg:

$$pV = mRT \tag{1.17}$$

b) în kmoli:
- pentru 1 kmol:

$$p\mathscr{V} = \mathscr{R}T \tag{1.18}$$

unde $\mathscr{V}$ reprezintă volumul molar, iar $\mathscr{R}$ este constanta universală a gazelor perfecte ($\mathscr{R}$ = 8314 J/kmolK)

- pentru *n* kmoli (n = m/M):

$$pV = n\mathscr{R}T \tag{1.19}$$

Între constantele caracteristică şi universală există relaţia evidentă:

$$\mathscr{R} = MR \tag{1.20}$$

1.5.2. Călduri specifice ale gazelor perfecte

Căldura specifică a unui gaz se poate exprima în trei moduri:
1. Căldură specifică masică (*c*), raportată la kilogramul de gaz [J/kgK]:

$$\delta Q = mcdT \tag{1.21}$$

2. Căldură specifică molară ($\mathscr{C}$), raportată la kilomolul de gaz [J/kmolK]:

$$\delta Q = n\mathscr{C}dT \tag{1.22}$$

3. Căldură specifică volumică (*c*’), raportată la metrul cub normal de gaz [$J/m^3_N K$]:

$$\delta Q = V_0 c' dT \tag{1.23}$$

unde V_0 reprezintă volumul de gaz în condiții normale fizice (p_0 = 101325 Pa, T_0 = 273,15 K).

Între cele trei tipuri de călduri specifice există relațiile:

$$\begin{aligned} \mathscr{C} &= Mc \\ c' &= \rho_0 c \\ \mathscr{C} &= \mathscr{V}_0 c' \end{aligned} \tag{1.24}$$

unde ρ_0 [kg/m^3_N] este densitatea gazului în stare normală fizică iar $\mathscr{V}_0$ = 22,414 m^3_N/kmol este volumul molar în stare normală fizică.

Scriind pentru un proces izocor Principiul I şi definiția căldurii $\delta Q = dU = c_v dT$ [4], rezultă expresia pentru *căldura specifică izocoră* (la volum constant):

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \left[\frac{J}{kgK}\right] \tag{1.25}$$

În mod similar pentru un proces izobar $\delta Q = dH = c_p dT$, obținem expresia pentru *căldura specifică izobară* (la presiune constantă) :

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \left[\frac{J}{kgK}\right] \tag{1.26}$$

Între cele două călduri specifice există *relația lui Mayer*:

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= R \\ \mathscr{C}_p - \mathscr{C}_v &= \mathscr{R} \end{aligned} \tag{1.27}$$

Căldura specifică a unui gaz perfect nu este constantă, ci variază cu temperatura. Deobicei, aproximarea variației căldurii specifice reale (determinate

---

[4] Aici ținem cont de legea lui Joule, conform căreia energia internă a gazelor perfecte este funcție numai de temperatură. În consecință, şi entalpia gazelor perfecte este tot funcție numai de temperatură.

experimental) se face printr-un polinom de forma:

$$c = aT + bT^2 + dT^3 + eT^4 + \dots \tag{1.28}$$

unde coeficienţii polinomiali *a*,*b*,*d*,*e*,..., sunt determinaţi şi tabelaţi pentru fiecare gaz în parte.

Raportul

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\mathscr{C}_p}{\mathscr{C}_v} = \frac{c'_p}{c'_v} \tag{1.29}$$

se numeşte *exponent adiabatic* şi este funcţie de temperatură. Relaţia lui Mayer şi ecuaţia (1.29) permit exprimarea căldurilor specifice astfel:

$$c_v = \frac{R}{k-1}; \quad c_p = \frac{k}{k-1} R \quad \left[\frac{J}{kgK}\right] \tag{1.30}$$

$$\mathscr{C}_v = \frac{\mathscr{R}}{k-1}; \quad \mathscr{C}_p = \frac{k}{k-1} \mathscr{R} \quad \left[\frac{J}{kmolK}\right] \tag{1.31}$$

$$c'_v = \frac{1}{k-1} \frac{\mathscr{R}}{\mathscr{V}_0} = \frac{370{,}9288}{k-1}; \quad c'_v = \frac{k}{k-1} \frac{\mathscr{R}}{\mathscr{V}_0} = 370{,}9288 \frac{k}{k-1} \quad \left[\frac{J}{m_N^3 K}\right] \tag{1.32}$$

1.5.3. Amestecuri de gaze perfecte

Amestecurile gazoase presupun existenţa în acelaşi volum a mai multor componente care nu reacţionează chimic.

Compoziţia unui amestec se exprimă:

a) **masic**:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i} = \frac{m_i}{m_a} \tag{1.33}$$

unde g_i este *fracția* (*participația*) *masică* a componentului *i*.

b) **volumic**:

$$r_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} = \frac{V_i}{V_a} \tag{1.34}$$

unde r_i este *fracția* (*participația*) *volumică* a componentului *i*, iar V_i reprezintă *volumul parțial*[5] al componentului.

c) **molar**:

$$\mathcal{N}_i = \frac{n_i}{n_a} \tag{1.35}$$

unde $\mathcal{N}_i$ reprezintă *fracția* (*participația*) *molară* a componentului *i*.

Se demonstrează că fracțiile molare sunt numeric egale cu cele volumice, motiv pentru care relațiile în care intervin cele două tipuri de compoziție sunt aceleaşi.

Relațiile pentru mărimile amestecului funcție de compoziție şi mărimile respective ale componenților sunt:

– masa molară a amestecului:

$$M_a = \sum_{i=1}^{n} r_i M_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{M_i}} \quad \left[\frac{kg}{kmol}\right] \tag{1.36}$$

[5] Prin *volum parțial* înțelegem volumul pe care l-ar ocupa respectivul component dacă ar avea presiunea amestecului la temperatura acestuia.

– constanta caracteristică:

$$R_a = \sum_{i=1}^{n} g_i R_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{r_i}{R_i}} \quad \left[\frac{J}{kgK}\right] \tag{1.37}$$

– căldura specifică masică:

$$c_{p_a} = \sum_{i=1}^{n} g_i c_{p_i} \quad \left[\frac{J}{kgK}\right] \tag{1.38}$$

– căldura specifică molară:

$$\mathscr{C}_{p_a} = \sum_{i=1}^{n} r_i \mathscr{C}_{p_i} \quad \left[\frac{J}{kmolK}\right] \tag{1.39}$$

– entalpia masică:

$$h_a = \sum_{i=1}^{n} g_i h_i \quad \left[\frac{J}{kg}\right] \tag{1.40}$$

– entalpia molară:

$$\mathscr{H}_a = \sum_{i=1}^{n} r_i \mathscr{H}_i \quad \left[\frac{J}{kmolK}\right] \tag{1.41}$$

Presiunea parțială[6] a unui component se calculează cu relația:

$$p_i = r_i p_a \quad [Pa] \tag{1.42}$$

[6] Prin *presiune parțială* se înțelege presiunea pe care ar avea-o respectivul component, dacă ar ocupa singur volumul amestecului, la temperatura acestuia.

unde p_a reprezintă presiunea amestecului.

1.6. POTENŢIALE TERMODINAMICE

Scriem ecuația Principiului II al termodinamicii pentru procese ireversibile: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen}$ şi ținem cont că $\delta Q = dU + pdV = dH - Vdp$. Înlocuind, obținem:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \delta S_{gen} \tag{1.43}$$

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} + \delta S_{gen} \tag{1.44}$$

În ecuațiile (1.43) şi (1.44) amplificăm cu *T*, rezultând:

$$TdS = dU + pdV + T\delta S_{gen} \tag{1.45}$$

$$TdS = dH - Vdp + T\delta S_{gen} \tag{1.46}$$

Ținem seama că $d(TS) = TdS + SdT$ şi deci:

$$TdS = d(TS) - SdT \tag{1.47}$$

şi înlocuim acest rezultat în ecuațiile (1.45) şi (1.46). Obținem:

$$d(TS) - SdT = dU + pdV + T\delta S_{gen} \tag{1.48}$$

$$d(TS) - SdT = dH - Vdp + T\delta S_{gen} \tag{1.49}$$

Grupând convenabil, rezultă:

$$d(U-TS) = -pdV - SdT - T\delta S_{gen} \tag{1.50}$$

$$d(H-TS) = Vdp - SdT - T\delta S_{gen} \tag{1.51}$$

Ecuațiile (1.50) şi (1.51) pun în evidență două noi funcții de stare, pe care le numim *potențiale termodinamice*:

a) *potențialul Helmholtz*, numit şi *energie liberă*, sau *potențial izocor-izoterm*, definit prin relația:

$$F = U - TS \quad [J] \tag{1.52}$$

b) *potențialul Gibbs*, numit şi *entalpie liberă*, sau *potențial izobar-izoterm*, dat de expresia:

$$G = H - TS \quad [J] \tag{1.53}$$

Ecuațiile (1.50) şi (1.51) devin respectiv:

$$dF = -pdV - SdT - T\delta S_{gen} \tag{1.54}$$

$$dG = Vdp - SdT - T\delta S_{gen} \tag{1.55}$$

Interpretarea ecuației (1.54) este următoarea:

În cazul proceselor spontane care se desfăşoară la V = constant şi la T = constant în sistemele izolate, energia liberă nu poate creşte:

– dacă procesul este reversibil, atunci $\delta S_{gen} = 0$ şi deci dF = 0; prin urmare, F = constant = F_{min};
– dacă procesul este unul ireversibil, atunci $dF = -T\delta S_{gen} < 0$ (generarea de entropie este întotdeauna pozitivă), deci potențialul Helmholtz scade.

În mod similar, ecuația (1.55) se poate interpreta în felul următor:

Într-un sistem izolat în care procesele spontane au loc la p = constant şi la T = constant, entalpia liberă nu poate să crească:

– dacă procesul este reversibil, atunci dH = 0 şi deci G = constant = G_{min};
– dacă procesul este unul ireversibil, atunci $dG = -T\delta S_{gen} < 0$, deci potențialul Gibbs scade.

Potențialul Gibbs poate creşte doar în cazul proceselor nespontane, adică procesele care pot avea loc numai cu intervenție din exterior.

Entalpia liberă este de maximă importanță în termodinamica chimică, deoarece marea majoritate a reacțiilor chimice au loc la presiune constantă. Inițial, s-a crezut că la compoziția chimică de echilibru a unei reacții chimice, mărimea care atinge o valoare minimă este entalpia. Ulterior însă, s-a înțeles că de fapt echilibrul chimic este atins atunci când entalpia liberă devine minimă, deoarece trebuie ținut cont de faptul că în timpul reacției are loc concomitent şi o variație a entropiei sistemului. Efectul combinat al variațiilor entalpiei şi entropiei la presiune şi temperatură constante reprezintă cantitatea care atinge minimul la echilibru şi care a fost numită entalpie liberă.

1.7. POTENŢIALUL CHIMIC

Ținând cont de faptul că U = U(S,V), diferențiem:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (1.56)$$

Deasemeni, conform ecuației Principiului I combinată cu Principiul II pentru procese reversibile, putem scrie:

$$dU = TdS - pdV \qquad (1.57)$$

Prin identificare, rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad (1.58)$$

Diferențiem funcția F = F(T, V):

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \qquad (1.59)$$

Ecuația (1.54) în ipoteza $\delta S_{gen} = 0$ (proces reversibil) devine:

$$dF = -SdT - pdV \tag{1.60}$$

ceea ce ne permite ca prin identificare să scriem:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \tag{1.61}$$

Entalpia liberă *G* este o funcție de entropia *S* şi presiunea *p*, deci:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S dp \tag{1.62}$$

şi cum:

$$dH = TdS + Vdp \tag{1.63}$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \tag{1.64}$$

În mod similar cu cazul energiei libere, ținând cont că potențialul Gibbs este o funcție de temperatură şi presiune, scriem diferențiala:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \tag{1.65}$$

şi, menținând ipoteza unui proces reversibil, scriem ecuația (1.55) în forma:

$$dG = -SdT + Vdp \tag{1.66}$$

(am făcut $\delta S_{gen} = 0$), astfel încât să putem identifica coeficienții diferențialelor:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad (1.67)$$

Aceste rezultate vor fi generalizate după introducerea potențialului chimic.

Până în prezent, am văzut că potențialele termodinamice *F* şi *G* variază atunci când sistemul schimbă căldură sau lucru mecanic cu exteriorul presupunându-se implicit că nu are loc şi un schimb de masă. În cazul reacțiilor chimice însă, chiar dacă masa sistemului rămâne neschimbată (suma mase reactanți = suma mase produşi), la nivelul speciilor de molecule care intervin în reacție au loc modificări, în sensul variației masei ca urmare a transformării (totale sau parțiale) a unei specii în altele. Prin urmare, la nivelul speciilor, are loc un schimb de masă, care-şi pune amprenta asupra valorilor funcțiilor de stare şi ale potențialelor termodinamice.

Fie specia *i*, care în starea inițială conține n_i kmoli de substanță. Dacă dn_i reprezintă modificarea numărului de kilomoli din specia *i* (celelalte specii *j* nefiind afectate, iar temperatura si volumul rămân constante), atunci energia liberă *F* se modifică cu cantitatea $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i$. Atunci:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i \qquad (1.68)$$

În mod identic, entalpia liberă *G* se modifică cu cantitatea $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \cdot dn_i$, unde s-a presupus că temperatura, presiunea şi numărul de kmoli din celelalte specii rămân constante. Prin urmare:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \qquad (1.69)$$

În mod similar, scriem diferențialele energiei interne şi entalpiei:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \qquad (1.70)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} dn_i \qquad (1.71)$$

Din ecuațiile (1.68) ... (1.71) rezultă că:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \mu_i \qquad (1.72)$$

unde μ_i reprezintă *potențialul chimic al speciei i*, măsurat în J/kmol.

În consecință, ținând cont şi de modificările de masă ale speciilor chimice implicate, relațiile (1.57), (1.63), (1.60), respectiv (1.66) devin:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \qquad (1.73)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \qquad (1.74)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \qquad (1.75)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \qquad (1.76)$$

Prin identificare, vor rezulta şi următoarele semnificații ale temperaturii, presiunii, volumului şi potențialelor chimice ca derivate parțiale:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -p; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \mu_i \qquad (1.77)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n_i} = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_i} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_j} = \mu_i \qquad (1.78)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} = \mu_i \qquad (1.79)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i \qquad (1.80)$$

Deoarece *U*, *H*, *F* şi *G* sunt funcţii de stare, atunci ele admit diferenţială totală exactă şi deci derivatele parţiale mixte de ordinul II ale acestor funcţii sunt egale. În consecinţă, ţinând cont de această proprietate, rezultă următoarele relaţii, numite *relaţiile lui Maxwell*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n_i} \qquad (1.81)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,n_i} \qquad (1.82)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,n_i} \qquad (1.83)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n_i} \qquad (1.84)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{p,n_i} \tag{1.85}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{S,n_i} \tag{1.86}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i} \tag{1.87}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n_i} \tag{1.88}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n_i} \tag{1.89}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{1.90}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{1.91}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} \tag{1.92}$$

Semnificația potențialului chimic poate fi pusă în evidență în felul următor:

Presupunem că are loc o modificare a numerelor de moli ale diverselor specii implicate în reacție astfel: numărul n_1 al speciei *1* se modifică cu cantitatea dn_1; numărul n_2 al speciei *2* se modifică cu cantitatea dn_2; numărul n_3 al speciei *3* se modifică cu cantitatea dn_3 ş.a.m.d.

- dacă presupunem că procesul are loc într-un volum de control fix (dV = 0) izolat adiabatic (dS = 0), atunci, conform ecuației (1.73), avem:

$$dU = \left(\sum \mu_i dn_i\right)_{V,S} \tag{1.93}$$

Deci, putem scrie:

$$U = \left(\sum \mu_i n_i\right)_{V,S} \tag{1.94}$$

- dacă facem ipoteza că volumul este variabil astfel încât presiunea să rămână constantă (dp = 0), păstrând condiția de adiabaticitate (dS = 0), ecuația (1.74) devine:

$$dH = \left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,S} \tag{1.95}$$

şi astfel:

$$H = \left(\sum \mu_i n_i\right)_{p,S} \tag{1.96}$$

- considerând un proces care decurge la volum şi temperatură constante (dV = 0, dT = 0), atunci ecuația (1.75) se poate scrie:

$$dF = \left(\sum \mu_i dn_i\right)_{V,T} \tag{1.97}$$

şi în consecință:

$$F = \left(\sum \mu_i n_i\right)_{V,T} \tag{1.98}$$

– în fine, dacă imaginăm un proces izobar şi izoterm ((dp = 0, dT = 0), atunci ecuaţia (1.76) devine:

$$dG = \left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,T} \tag{1.99}$$

şi astfel rezultă:

$$G = \left(\sum \mu_i n_i\right)_{p,T} \tag{1.100}$$

Ultimele două ecuaţii sunt de maximă importanţă pentru termodinamica chimică, deoarece – aşa cum am mai afirmat – marea majoritate a reacţiilor chimice au loc la presiune constantă. Ecuaţia (1.100) semnifică faptul că, la presiune şi temperatură constante, potenţialul Gibbs reprezintă suma potenţialelor chimice ale componenţilor (speciilor) sistemului. Pe de altă parte, entalpia liberă este o mărime aditivă şi deci

$$G = \left(\sum \mu_i n_i\right)_{p,T} = \left(\sum G_i\right)_{p,T} \tag{1.101}$$

Acest din urmă rezultat conduce la concluzia că potenţialul chimic al unui component reprezintă raportul dintre entalpia sa liberă şi numărul de kilomoli:

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i} \tag{1.102}$$

Presupunând că sistemul este la echilibru chimic şi că în această stare au loc – la presiune şi temperatură constante – modificări infinitezimale dn_i ale compoziţiei chimice a sistemului, atunci, conform ecuaţiei (1.99), modificarea dG a potenţialului Gibbs este zero, ceea ce înseamnă că la echilibru, funcţia *G* atinge valoarea minimă.

CAPITOLUL 2.

NOŢIUNI DE TERMOCHIMIE

2.1. ENTALPIA DE FORMARE

Termochimia se ocupă în principal de aplicarea conservării energiei (Principiul I) pentru cazul reacţiilor chimice. Obiectivul urmărit este acela de a determina efectul termic al reacţiei, cu alte cuvinte, cantitatea de căldură degajată ca urmare a reacţiei (la reacţiile exoterme), sau cantitatea de căldură necesar a fi introdusă în sistem, pentru ca reacţia să poată avea loc (în cazul reacţiilor endoterme).

2.1.1. Mărimi molare parţiale

Fie o mărime extensivă *X*. Cantitatea:

$$\overline{x}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \tag{2.1}$$

se numeşte *mărime molară parţială*.

Observaţie.
În relaţia de mai sus, nu am mai respectat convenţia din Cap.1 conform căreia mărimile molare se notează cu litere ronde (entalpia molară parţială face parte din această categorie). Motivele pentru care am renunţat la această convenţie sunt două:
- calculele chimice folosesc doar mărimi molare;
- în termodinamică, era necesară distincţia dintre diversele tipuri de mărimi, dar acum această distincţie nu mai este necesară.

Ca urmare, în cele ce urmează vom utiliza doar notaţia consacrată, aşa cum apare în ecuaţia (2.1).

Atunci, entalpia molară parţială corespunzătoare speciei *i* al unui sistem se scrie:

$$\overline{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad \left[\frac{J}{kmol}\right] \tag{2.2}$$

Deci, entalpia totală a sistemului se poate exprima funcţie de entalpiile molare parţiale ale speciilor care compun sistemul, astfel:

$$H = \sum n_i \bar{h}_i \tag{2.3}$$

2.1.2. Entalpia de formare

Scriem căldura schimbată într-un proces izobar:

$$Q = \Delta H = H_P - H_R \tag{2.4}$$

În ecuaţia (2.4), indicii *P*, respectiv *R* desemnează produşii de reacţie, respectiv reactanţii.

Conform ecuaţiei (2.3), putem atunci scrie:

$$Q = \Delta H = H_P - H_R = \sum \left(n_i \bar{h}_i\right)_P - \sum \left(n_i \bar{h}_i\right)_R \tag{2.5}$$

Dacă reacţia este stoechiometrică, atunci $n_i = \nu_i$ şi deci:

$$Q = \sum \left(\nu_i \bar{h}_i\right)_P - \sum \left(\nu_i \bar{h}_i\right)_R \tag{2.6}$$

Stabilim prin convenţie o *stare standard*. Uzual, aceasta este definită de parametrii: $p_0 = 0{,}1$ MPa (1 bar) şi $T_0 = 298{,}15$ K (+25°C).

Tot în mod convenţional, stabilim că **entalpiile tuturor elementelor chimice stabile sunt nule la starea standard**.

În aceste condiţii, la starea standard, entalpia molară a unui compus poartă numele de **entalpie de formare**.

<u>Definiţie</u>

> Entalpia de formare a unui compus este variaţia de entalpie care are loc atunci când compusul respectiv rezultă stoechiometric din elemente stabile, la temperatură şi presiune constante.

Un exemplu simplu va aduce clarificările necesare.

Fie reacţia de formare a dioxidului de carbon din carbon (grafit) şi oxigen:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{2.7}$$

Presupunem că reactanţii sunt în proporţii stoechiometrice iar reacţia are loc într-o incintă (celulă de combustie) la presiune constantă şi este completă (vezi

Fig.3.1). Am notat prin ν coeficienții stoechiometrici ai reacției. Semnul minus din fața căldurii de reacție Q_r este în concordanță cu convenția de semn pentru sensul căldurii: reacția este una exotermă, deci se degajă căldură care părăseşte celula de combustie astfel încât produşii de reacție să aibă la ieşire parametrii standard.

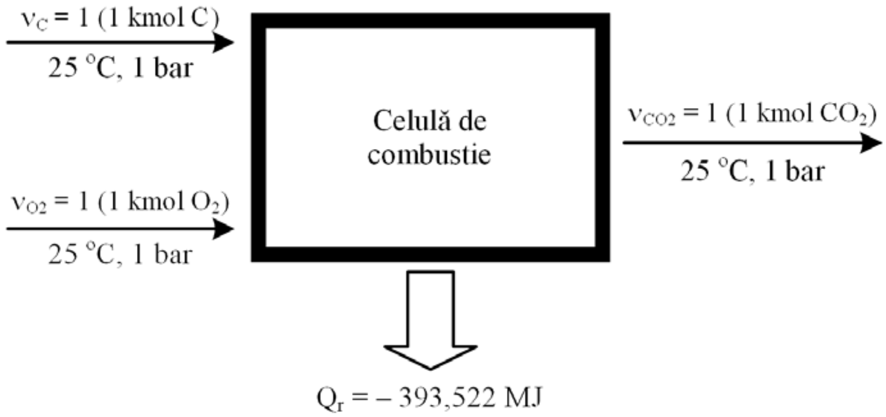


Fig. 2.1. Schema reacției de formare a dioxidului de carbon

Scriem ecuația Principiului I pentru procesul de combustie izobară:

$$Q_r - L = \Delta H = H_P - H_R \tag{2.8}$$

Cum reacția decurge fără schimb de lucru mecanic (L = 0), rezultă:

$$Q_r + H_R = H_P \tag{2.9}$$

Ținând cont de ecuația (2.3), scriem:

$$Q_r + \sum\left(n_i \overline{h}_i\right)_R = \sum\left(n_i \overline{h}_i\right)_P \tag{2.10}$$

Reamintim convenția că entalpiile tuturor elementelor stabile la starea standard (25°C şi 1 bar) sunt nule. În cazul reacției analizate, elementele sunt carbonul şi oxigenul, ambele în membrul stâng al ecuației reacției în calitate de fiind reactanți. Deci, $\sum\left(n_i \overline{h}_i\right)_R = n_C \overline{h}_C + n_{O_2} \overline{h}_{O_2} = 0$ şi atunci rămâne că

entalpia produşilor (în acest caz, dioxidul de carbon) reprezintă tocmai căldura de reacţie:

$$Q_r = \sum \left(n_i \bar{h}_i \right)_P = n_{CO_2} \bar{h}_{CO_2} \tag{2.11}$$

Cum am presupus că reacţia este completă, atunci $n_{CO_2} = \nu_{CO_2} = 1$ şi prin urmare:

$$Q_r = H_R = \bar{h}_{CO_2} = -392{,}522 \frac{MJ}{kmol} \tag{2.12}$$

Deci, căldura reacţiei de formare a dioxidului de carbon este tocmai entalpia molară parţială a acestuia şi, date fiind condiţiile de desfăşurare a reacţiei, poartă numele de *entalpie de formare*. Notaţia consacrată pentru entalpia de formare este $\bar{h}_f^0$, în care indicele superior „0” indică starea standard. Atunci, pentru exemplul considerat:

$$Q_r = \left(\bar{h}_f^0 \right)_{CO_2} = -392{,}522 \frac{MJ}{kmol} \tag{2.13}$$

Această valoare va fi regăsită în tabelele de entalpii de formare.

Semnul „ – ”din faţa valorii entalpiei de formare a dioxidului de carbon se mai poate acuma explica şi prin aceea că, deoarece reacţia este exotermă, este necesară evacuarea din volumul de control a căldurii generate pentru a readuce produşii de reacţie (în cazul acesta CO_2) la temperatura reactanţilor. Aceasta înseamnă însă că entalpia produsului de reacţie trebuie să fie **mai mică** decât suma entalpiilor reactanţilor. Dar, prin convenţie acestea sunt nule, deoarece dioxidul de carbon se formează din elementele carbon şi oxigen, stabile la temperatura şi presiunea considerate. Drept urmare, entalpia de formare a dioxidului de carbon este negativă.

Entalpia de formare este pozitivă atunci când reacţia este endotermă, adică este necesar aport de căldură din exterior pentru formarea compusului respectiv din elemente. De exemplu, reacţia completă:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \tag{2.14}$$

în care reactanţii şi produsul de reacţie sunt la starea standard, pentru a putea avea

loc, necesită căldura de reacţie Q_r = 90,592 MJ/kmol, care reprezintă entalpia de formare a oxidului de azot.

În lumina celor prezentate, entalpia de formare se mai poate defini şi ca **energia termică eliberată sau absorbită atunci când compusul respectiv se formează din elementele sale, acestea, ca şi compusul, fiind la o presiune şi o temperatură de referinţă**.

Reacţiile chimice decurg astfel încât masele elementelor se conservă, deoarece nu au loc reacţii nucleare care să le modifice (nu au loc transmutaţii). Aceasta este explicaţia pentru faptul că este permisă alegerea unei valori arbitrare (în cazul acesta zero) pentru entalpiile elementelor la o stare standard (de referinţă), deasemeni aleasă arbitrar.

În exemplul clasic prezentat, entalpia de formare se determina pe baza căldurii de reacţie la formarea unui compus. De fapt, valorile entalpiilor de formare se determină altfel, şi anume pe baza datelor spectroscopice, folosind termodinamica statistică.

Ţinând cont de modul în care se defineşte entalpia de formare, entalpia unui compus la altă temperatură şi presiune decât cele standard se determină însumând entalpia de formare a acestuia cu variaţia de entalpie corespunzătoare trecerii de la presiunea şi temperatura standard la presiunea şi temperatura respective:

$$\left(\bar{h}\right)_{T,p} = \left(\bar{h}_f^0\right)_{298\,K,\,1\,bar} + \left(\Delta\bar{h}\right)_{298\,K,\,1\,bar \to T,p} \tag{2.15}$$

Tabelul 2.1., adaptat după [5], prezintă entalpiile de formare şi entropiile pentru elementele şi compuşii cel mai des întâlniţi în calculele de ardere.

Tab. 2.1. Entalpii de formare şi entropii la 298 K şi 0,1 MPa

Formula chimică	**Denumirea**	$\left(\bar{h}_f^0\right)_{298}$ $\left[\frac{MJ}{kmol}\right]$	$\left(\bar{s}\right)_{298}$ $\left[\frac{kJ}{kmol \cdot K}\right]$
O	Oxigen atomic în starea fundamentală	249,16	161,04
O_2	Oxigen molecular	0	205,12
H	Hidrogen atomic	217,97	114,59
H_2	Hidrogen molecular	0	130,57
OH	Hidroxil în starea fundamentală	37,17	183,71

Tab. 2.1. (continuare)

Formula chimică	**Denumirea**	$\left(\overline{h}_f^0\right)_{298}$ $\left[\frac{MJ}{kmol}\right]$	$\left(\overline{s}\right)_{298}$ $\left[\frac{kJ}{kmol \cdot K}\right]$
H_2O	Apă	–241,82	188,8
H_2O_2	Peroxid de hidrogen	–136,31	234,49
N	Azot atomic în starea fundamentală	472,68	153,17
N_2	Azot molecular	0	191,49
NO	Monoxid de azot	90,29	210,63
NO_2	Dioxid de azot	33,09	210,63
NO_3	Radical nitrat	73,70	252,53
N_2O	Protoxid de azot	82,05	219,86
NH_3	Amoniac	–45,92	192,60
C	Carbon monoatomic	716,61	157,99
CO	Monoxid de carbon	–110,54	197,52
CO_2	Dioxid de carbon	–393,53	213,71
CH_4	Metan	–74,90	186,03
CH_3OH	Metanol	–201,50	239,77
C_2H_6	Etan	–83,86	228,94
C_2H_5OH	Etanol	–234,95	280,54
C_3H_8	Propan	–104,70	270,13
n- C_4H_{10}	Butan normal	–125,79	309,67
iso- C_4H_{10}	Izo-butan	–134,65	295,29

2.2. ENTALPIA (CĂLDURA) DE REACŢIE. LEGEA LUI HESS

Entalpia de reacție (numită şi *căldură de reacție*) este variația de entalpie ce rezultă ca efect termic al unei reacții chimice, atunci când reactanții şi produşii sunt în starea standard. Privind reacția ca un proces termodinamic, atunci trebuie definite stările inițială şi finală, precum şi drumul urmat de sistem în decursul procesului (adică tipul de proces). Schema din Fig.2.2. prezintă condițiile ce trebuie îndeplinite de stările inițială şi finală. Drumul urmat de sistem defineşte deobicei un proces izobar-izoterm (p = constant, T = constant), deoarece marea majoritate a reacțiilor chimice sunt de acest tip.

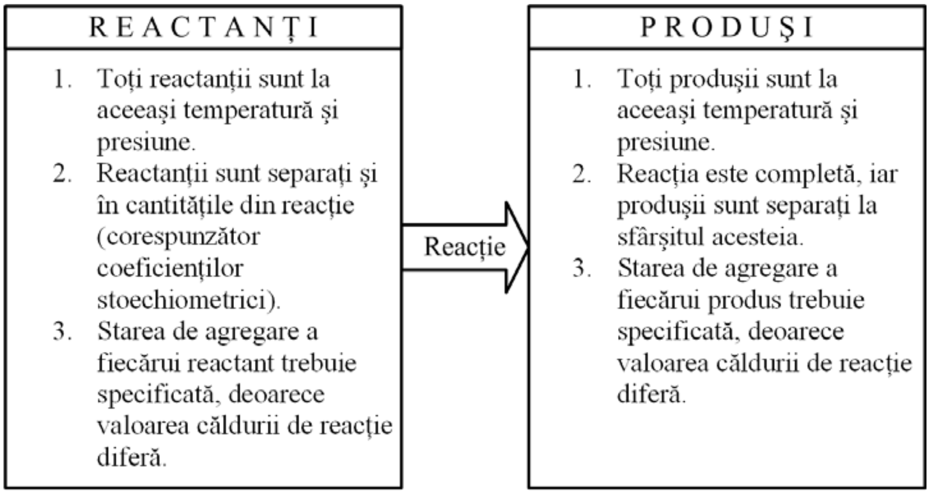


Fig. 2.2. Condiții pentru stările inițială și finală la determinarea căldurii de reacție

Determinarea căldurii de reacție se poate face în mai multe moduri. Primul se bazează pe legea lui Hess. Enunțul acesteia este următorul:

> Entalpia unei reacții este egală cu suma entalpiilor celorlalte reacții în care aceasta poate fi formal descompusă.

Plecând de la enunțul de mai sus, se pot stabili următoarele reguli prin care procedura de urmat se formalizează:

1. Substanțele din aceiași membri ai ecuațiilor se adună
2. Substanțele din membrii diferiți ai ecuațiilor se scad
3. La inversarea sensului unei reacții, semnul entalpiei de reacție se schimbă
4. La multiplicarea unei reacții cu un număr, entalpia de reacție se înmulțește cu același număr

<u>Exemplu</u>

Să se determine entalpia reacției pentru condiții standard:

$$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l) \qquad (2.16)$$

Se observă că a fost specificată starea de agregare a fiecărei substanțe. Dacă apa ar rezulta în stare gazoasă, atunci rezultatul ar fi diferit. Pentru condițiile specificate, starea lichidă este firească.

Scopul urmărit este de a descompune reacția inițială în reacții simple, în care compuşii rezultă din elemente, astfel încât să intervină entalpiile de formare, ale căror valori sunt tabelate. Aceste reacții sunt:

$$2C(\text{grafit}) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g) \qquad \bar{h}_f^0 = +226{,}7\,\text{kJ} \tag{2.17}$$

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \bar{h}_f^0 = -393{,}5\,\text{kJ} \tag{2.18}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \bar{h}_f^0 = -285{,}8\,\text{kJ} \tag{2.19}$$

Procedăm după cum urmează:

– deoarece în reacția (2.16) acetilena (C_2H_2) este în membrul stâng, iar în ecuația (2.17) este în membrul drept, inversăm această reacție:

$$C_2H_2(g) \rightarrow 2C(\text{grafit}) + H_2(g) \qquad \bar{h}_f^0 = -226{,}7\,\text{kJ} \tag{2.20}$$

– deoarece în reacția (2.16) dioxidul de carbon are coeficientul stoechiometric 2, amplificăm ecuația (2.18) cu 2, păstrându-i sensul întrucât în reacția inițială acesta se află tot în membrul drept:

$$2C(\text{grafit}) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) \qquad \bar{h}_f^0 = -787\,\text{kJ} \tag{2.21}$$

– deoarece în reacția (2.16) hidrogenul apare în membrul stâng şi are coeficientul stoechiometric 1, reacția (2.19) rămâne neschimbată:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \bar{h}_f^0 = -285{,}8\,\text{kJ} \tag{2.22}$$

Acum, însumăm ecuațiile (2.20), (2.21), (2.22) şi entalpiile aferente. Prin însumare produşii şi reactanții intermediari se reduc, rezultând reacția inițială, cu

entalpia de reacție ca sumă a entalpiilor reacțiilor intermediare:

$$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l) \quad \Delta H=-1299{,}5\,\mathrm{kJ} \tag{2.23}$$

A doua metodă de determinare a căldurii de reacție este mai directă: se sumează entalpiile de formare standard ale produșilor şi din această sumă se scade suma entalpiilor de formare standard ale reactanților, în procesul de sumare valorile respective fiind amplificate cu coeficienții stoechiometrici din reacție. Pentru exemplul considerat:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \left(2\bar{h}^0_{f_{CO_2}}+\bar{h}^0_{f_{H_2O}}\right)-\left(\bar{h}^0_{f_{C_2H_2}}+\frac{5}{2}\bar{h}^0_{f_{O_2}}\right)=\\ &=\left[2(-393{,}5)+(-285{,}8)\right]-\left[+226{,}7+\frac{5}{2}\cdot 0\right]=-1299{,}5\,\mathrm{kJ}\end{aligned} \tag{2.24}$$

CAPITOLUL 3.

COMBUSTIBILI

3.1. GENERALITĂŢI

Prin *combustibil* se înțelege orice substanță care conține şi poate degaja elemente combustibile în stare atomică, acestea combinându-se cu oxigenul într-o reacție exotermă, numită *ardere*. Produşii reacției se numesc *gaze de ardere* şi constituie „vehiculul" prin intermediul căruia căldura rezultată este transferată, rezultând efectul util urmărit.

Condițiile pe care trebuire să le îndeplinească un combustibil sunt următoarele:

a. să degaje prin ardere o cantitate cât mai mare de căldură, iar temperatura de ardere să fie cât mai ridicată: efectul util al arderii combustibilului este cu atât mai mare, cu cât acesta degajă o cantitate mai mare de căldură la o temperatură mai ridicată;
b. să fie stabil din punct de vedere chimic;
c. să nu degaje prin ardere produşi toxici sau otrăvitori;
d. să nu conțină substanțe care prin ardere dau compuşi care atacă materialele din care sunt făcute diversele părți ale instalației de ardere;
e. să fie disponibil în cantități suficiente şi în locuri cât mai accesibile, astfel încât exploatarea să fie ieftină;
f. tehnologia de prelucrare să fie simplă şi să implice costuri cât mai reduse;
g. să nu aibă utilizări superioare.

Evident, criteriile enumerate mai sus definesc un combustibil „ideal"; în realitate, un asemenea combustibil nu există, combustibilii reali satisfăcând mai mult sau mai puțin unele sau altele din cerințe.

3.1.1. Puterea calorică a unui combustibil

Puterea calorică este o caracteristică fundamentală a unui combustibil, deoarece reflectă capacitatea acestuia de a degaja căldură prin ardere; de aceea, puterea calorică este criteriul principal de comparație a combustibililor.

Definiție

Puterea calorică este căldura care se degajă la arderea completă cu aerul minim necesar a unei mase de 1 kg de combustibil solid sau lichid sau a unui volum de 1 m^3 normal de combustibil gazos.

Combustibilii sunt constituiți în general din hidrogen, din care prin ardere rezultă apă. O altă sursă de apă o constituie umiditatea combustibilului. Apa astfel rezultată se regăseşte în produşii de ardere. Prezența apei influențează căldura utilă prin aceea că aceasta poate sau nu să înglobeze căldura latentă de vaporizare a apei.

De aceea, puterea calorică se defineşte în două moduri, după cum apa din produşii de ardere este sau nu în stare de vapori. Astfel, definim:

a) *puterea calorică inferioară* (Q_i): este puterea calorică definită în condițiile în care apa este evacuată în stare de vapori în produşii se ardere;

b) *puterea calorică superioară* (Q_s): se defineşte în condițiile în care apa este evacuată în stare lichidă.

Relația între cele două puteri calorice este:

$$Q_i = Q_s - 2510\left(9h + w\right) \quad \left[\frac{kJ}{kg\ cb}\right] \tag{3.1}$$

unde: 2510 este căldura latentă de vaporizare a apei la punctul triplu;

h şi *w* reprezintă respectiv conținutul de hidrogen şi apă sub formă de umiditate dintr-un kg de combustibil.

Determinarea puterii calorice se poate face fie experimental (direct), fie pe cale teoretică, plecând de la compoziția elementară a combustibilului.

Determinarea experimentală a puterii calorice a combustibililor solizi şi lichizi se realizează într-un calorimetru de construcție specială, numit *bombă calorimetrică*. Aceasta este alcătuită dintr-un creuzet etanş în care se introduce proba, a cărei masă este măsurată cu precizie. Aprinderea probei se realizează cu ajutorul unui fir incandescent iar arderea are loc în atmosferă presurizată (2,5 MPa). Căldura degajată prin ardere se transmite apei din calorimetru, a cărei variație de temperatură se măsoară cu un termometru de precizie. Cunoscând masele implicate, căldurile specifice şi variația de temperatură, se poate determina căldura degajată, deci puterea calorică. Pentru cazul combustibililor gazoşi se utilizează un calorimetru de construcție specială. Se face totuşi mențiunea că, datorită faptului că arderea are loc la volum constant, puterea calorică determinată cu bomba calorimetrică diferă de cea reală, care corespunde unei arderi izobare.

Plecând de la compoziția elementară a combustibilului şi cunoscând căldurile de reacție ale oxidării diverselor elemente combustibile, se poate determina puterea calorică pe cale teoretică. O problemă apare însă aici, şi anume cea a oxigenului legat din moleculele de combustibil, adică a existenței atomilor de oxigen legați chimic de atomi de hidrogen, care astfel nu vor mai putea participa la ardere, reducând puterea calorică.

Pentru combustibilii solizi şi lichizi, puterea calorică inferioară se calculează cu relația:

$$Q_i = 33900c + 120120\left(h - \frac{o}{8}\right) + 9250s - 2510w \quad \left[\frac{kJ}{kg\ cb}\right] \qquad (3.2)$$

unde *c*, *h*, *o*, *s* şi *w* reprezintă conținutul în carbon, hidrogen, sulf şi apă (umiditate) din kilogramul de combustibil.

Pentru combustibilii gazoşi, relația de calcul este:

$$\begin{aligned} Q_i &= 12720(co) + 10800(h_2) + 35910(ch_4) + \\ &+ 60020(c_2h_4) + 63730(c_2h_6) + 86402(c_3h_6) + \\ &+ 56920(c_2h_2) + 12635(co) \quad \left[\frac{kJ}{m_N^3\ cb}\right] \end{aligned} \qquad (3.3)$$

unde simbolurile din paranteze reprezintă fracțiile volumice ale compuşilor respectivi în metrul cub normal de combustibil.

Intervalele de variație a puterii calorice pentru diverse tipuri de combustibili sunt date în Tabelul 3.1.

Tab.3.1. Valori ale puterii calorice a diverşilor combustibili (adaptat după [37], [39])

Combustibilul	**Puterea calorică inferioară [MJ/kg]**
A. Combustibili solizi	
Lemn umed	6,28 ... 10,40
Lemn uscat	12,56 ... 16,75
Turbă	6,28 ... 14,65
Lignit	5,02 ... 10,47
Cărbune brun	8,37 ... 16,75
Huilă	20,93 ... 29,30
Antracit	29,30 ... 31,40
Cocs	25,96 ... 33,50
B. Combustibili lichizi	
Motorină	41,84
Păcură	37,68 ... 41,67
Benzină	42,04
Kerosen	39,77

Tab.3.1. (continuare)

Combustibilul	Puterea calorică inferioară [MJ/m^3_N]
C. Combustibili gazoşi	
Hidrogen	10,76
Metan	35,80
Propan	93,57
Etan	64,35
n-Butan	123,55
Gaz de furnal	3,98
Gaz de generator	4,82
Gaz de cocserie	19,26

3.1.2. Clasificarea combustibililor

Clasificarea combustibililor se poate face după următoarele criterii:

a) Starea de agregare:
   - combustibili solizi;
   - combustibili lichizi;
   - combustibili gazoşi.

b) Origine:
   - combustibili naturali: sunt extraşi din zăcămintele naturale (exemplu: gazul natural);
   - combustibili artificiali: rezultă prin prelucrarea combustibililor naturali (exemplu: benzina);
   - combustibili sintetici: sunt obținuți prin sinteză din alte substanțe (exemplu: combustibilul solid pentru rachete).

c) Puterea calorică:
   - inferiori (Q_i < 12,6 MJ/kg);
   - medii (12,6 MJ/kg < Q_i < 21 MJ/kg);
   - superiori (Q_i > 21 MJ/kg).

d) Utilizare:
   - combustibili energetici: utilizați pentru producerea energiei (termice, electrice, mecanice etc.);
   - combustibili tehnologici: utilizați pentru realizarea diverselor procese tehnologice.

Tabelul 3.2. sintetizează clasificarea de mai sus, completând-o cu mai multe exemple.

Tab. 3.2. Clasificarea combustibililor (după [39])

		ORIGINE		
		Naturali	**Artificiali**	**De sinteză**
STAREA DE AGREGARE	**Solizi**	Lemn Turbă Cărbune brun Huilă Antracit Şisturi combustibile	Mangal Cocs Brichete de cărbune Deşeuri combustibile industriale şi agricole Deşeuri menajere	Combustibili pentru rachete
	Lichizi	Petrol (ţiţei)	Benzină Motorină Kerosen (petrol lampant) Păcură Combustibil pentru calorifer Gaz lichefiat (GPL)	Benzine sintetice Metanol Combustibil lichid pentru rachete
	Gazoşi	Gaz natural Gaz de sondă	Gaz de furnal Gaz de cocserie Gaz de generator	Hidrogen

3.1.3. Compoziţia combustibililor

Compoziţia unui combustibil se exprimă în mod diferit funcţie de starea de agregare. Astfel, pentru combustibilii solizi şi lichizi se exprimă în fracţii masice ale elementelor şi altor componente raportate la kilogramul de combustibil, în timp ce pentru combustibilii gazoşi, compoziţia se exprimă în fracţii volumice raportate la metrul cub normal de combustibil.

În general, un combustibil este format din elemente combustibile, din substanţe care nu participă la ardere şi din umiditate.

Elementele combustibile dintr-un combustibil solid sau lichid sunt carbonul (C), hidrogenul (H), şi sulful (S). Elementele necombustibile sunt azotul (N), oxigenul (O) şi cenuşa (A)[1] – substanţele minerale din combustibil. Acestea,

[1] De la *ash* (cenuşă) în engleză.

împreună cu umiditatea (W)[2] formează *balastul*. Analiza elementară a unei mase oarecare *m* de combustibil solid sau lichid va evidenția următoarele cantități: m kg combustibil = C kg carbon + H kg hidrogen + O kg oxigen + N kg azot + S kg sulf + A kg cenuşă + W kg apă. Raportat la kilogramul de combustibil, rezultă:

$$c + h + o + n + s + a + w = 1 \qquad (3.4)$$

Prin convenție, în relația (3.4) fracțiile masice (exprimate în kg/kg cb) au fost notate cu minuscula simbolului elementului sau substanței respective.

În mod similar, compoziția generală a unui combustibil gazos se exprimă astfel:

$$(h_2) + (co) + (ch_4) + \sum (c_m h_n) + (o_2) + (co_2) + (n_2) = 1 \qquad (3.5)$$

unde fracțiile volumice (exprimate în m^3_N/m^3_N cb) au fost notate prin simbolul respectiv între paranteze, iar $c_m h_m$ denotă generic o hidrocarbură.

3.2. COMBUSTIBILI SOLIZI. CĂRBUNII

Cărbunii constituie principala grupă de combustibili solizi. Conform unei teorii aproape unanim acceptate, au origine biogenă, formându-se din resturile vegetale acumulate de-a lungul timpului şi supuse unor temperaturi si presiuni ridicate în interiorul scoarței terestre. Procesul de transformare a acestor resturi în cărbuni poartă numele de *carbonificare* şi constă în creşterea în timp a procentului de carbon din masa de material.

3.2.1. Clasificarea cărbunilor

Clasificarea românească a cărbunilor cuprinde următoarele grupe:

a) **Turba** (simbolizare: **T**). Este un cărbune inferior, tânăr, la care carbonificarea este doar parțială. Valoarea energetică este foarte redusă.
b) **Cărbunii bruni** (simbolizare: **CB**). Au culoare brun-deschis până la negru şi au un conținut ridicat de cenuşă şi umiditate, fiind considerați ca făcând parte din categoria cărbunilor inferiori. Ca subgrupe, se enumeră:
   - cărbunele brun pământos (**BP**);
   - cărbunele brun lemnos – lignitul (**BL**);

[2] De la *water* (apă) în engleză.

- cărbunele brun mat (**BM**);
- cărbunele brun huilos (**B/H)**, care face trecerea spre huile.

c) **Huila** (simbolizare: **H**). Face parte din categoria cărbunilor superiori, având un conținut ridicat de carbon şi unul redus de balast. Subgrupe:
- huila cu flacără lungă (**HL**);
- huila pentru gaz (**HG**);
- huila grasă (**HGr**);
- huila pentru cocs (**HC**);
- huila slabă degresată (**HS**);
- huila antracitoasă (**H/A**) – face trecerea spre antracit.

d) **Antracitul** (simbolizare: **A**). Are cel mai mare conținut de carbon, fiind şi cel mai vechi cărbune.

Ultimele două clase fac parte din categoria cărbunilor superiori, datorită conținutului mare de carbon şi puterii calorice ridicate.

3.2.2. Compoziţia cărbunilor

Compoziția unui cărbune are următoarele părți:

1. Masa combustibilă

Este reprezentată de atomii elementelor care nu fac parte din balast: carbonul, hidrogenul, oxigenul, azotul şi sulful. Azotul nu participă la ardere, dar în mod convențional a fost inclus în masa combustibilă. Prezența azotului este dăunătoare, deoarece acesta consumă din căldura degajată, micşorând puterea calorică. Deşi contribuie la puterea calorică, sulful are o influență dăunătoare prin aceea că prin ardere produce oxizi de sulf (SO_2 şi SO_3) care sunt toxici, iar în combinație cu vaporii de apă produc acizi care atacă părțile metalice ale instalației de ardere iar, odată ajunşi în atmosferă, sunt principala sursă a fenomenului de ploaie acidă. Oxigenul din combustibil este legat chimic de atomii de carbon şi hidrogen, ceea ce reduce puterea calorică deoarece acei atomi nu mai pot participa la ardere.

2. Masa minerală necombustibilă

Este compusă fie din substanțele minerale care intrau în compoziția plantelor din care s-a format combustibilul, fie din mineralele prezente în zăcământ în timpul formării acestuia, fie din sterilul antrenat accidental în procesul de exploatare a stratului de cărbune în mină şi rămas după separare. Masa minerală necombustibilă este compusă din diverse săruri (carbonați, silicați, fosfați etc.) şi oxizi şi în urma arderii formează *cenuşa*. Aceasta reduce puterea calorică deoarece reține o parte din căldură şi înrăutățeşte condițiile de transfer termic, depunându-se pe suprafețele de schimb de căldură.

3. Umiditatea

Umiditatea are acelaşi efect ca şi azotul, consumând o parte din căldură pentru vaporizarea apei. Este de două tipuri: *de îmbibaţie* (se degajă prin uscare la aer) şi *higroscopică* (nu se degajă prin uscare la aer, fiind reţinută în structura capilară a lemnului din care s-a format cărbunele; se degajă prin încălzire la 105°C).

Raportată la masa probei şi exprimată în procente, compoziţia cărbunilor se exprimă în următoarele situaţii:

– starea iniţială (indice superior „i”):

$$C^i + H^i + O^i + N^i + S_c^i + A^i + W_t^i = 100\,\% \tag{3.6}$$

unde W_t^i reprezintă umiditatea totală, cu componentele W_h^i (higroscopică) şi W_a^i (de îmbibaţie):

$$W_t^i = W_h^i + W_a^i \quad [\%] \tag{3.7}$$

iar S_c^i este sulful combustibil, având drept componente sulful organic S_o^i şi sulful din sulfuri S_s^i:

$$S_c^i = S_o^i + S_s^i \quad [\%] \tag{3.8}$$

– starea pentru analiză – proba uscată la aer – (indice superior „a”):

$$C^a + H^a + O^a + N^a + S_c^a + A^a + W_h^a = 100\,\% \tag{3.9}$$

– starea anhidră (indice superior „anh”):

$$C^{anh} + H^{anh} + O^{anh} + N^{anh} + S_c^{anh} + A^{anh} = 100\,\% \tag{3.10}$$

– masa combustibilă (indice superior „mc”):

$$C^{mc} + H^{mc} + O^{mc} + N^{mc} + S_c^{mc} = 100\,\% \tag{3.11}$$

– masa organică (indice superior „o”):

$$C^o + H^o + O^o + N^o + S_o^o = 100\,\% \qquad (3.12)$$

Analiza tehnică imediată a unui cărbune mai pune în evidență următoarele componente importante pentru caracteristicile de ardere ale acestuia (vezi şi Fig. 3.1.):

a) Materiile volatile

Reprezintă fracțiunile gazoase care se degajă la încălzirea cărbunelui şi care se aprind primele, inițiind arderea componentelor mai greu combustibile, cum ar fi carbonul. Volatilele constituie de fapt aşa-numitul *gaz de generator*, care se degajă prin încălzirea anaerobă a cărbunelui (proces de distilare uscată, numită şi *pirogenare*) şi care era utilizat în sec. XIX la iluminatul casnic şi stradal înainte de introducerea iluminatului electric. Cantitatea de materii volatile degajate are o importanță decisivă asupra caracteristicilor de aprindere, temperatura la care acestea se aprind constituind chiar temperatura de aprindere a cărbunelui. Conținutul de materii volatile se determină prin cântărire, urmată de încălzirea probei în absența aerului până la temperatura de 815 ± 20^{o}C şi menținerea un interval de timp la această temperatură. O nouă cântărire va permite determinarea prin diferență a conținutului de volatile. Cu cât cărbunele este mai vechi, cu atât acesta va produce o cantitate mai redusă de materii volatile. Tabelul 3.3. prezintă intervalele de temperaturi la care începe degajarea volatilelor pentru principalele clase de cărbuni.

Tab. 3.3. Temperaturi de degajare a materiilor volatile [39]

Tipul de cărbune	**Temperatura de degajare [^{o}C]**
Turba	100...110
Cărbunele brun	130...170
Huila	170...390
Antracitul	280...400

b) Cocsul brut

Reprezintă reziduul rămas după degajarea volatilelor şi este constituit din cenuşă şi cărbunele fix.

c) Cărbunele fix (cocsul net)

Rezultă prin înlăturarea cenuşii din cocsul brut şi deci reprezintă substanța combustibilă din acesta.

d) Balastul

Este partea din cărbune care nu arde şi deci reprezintă suma dintre

cenuşă şi umiditate.

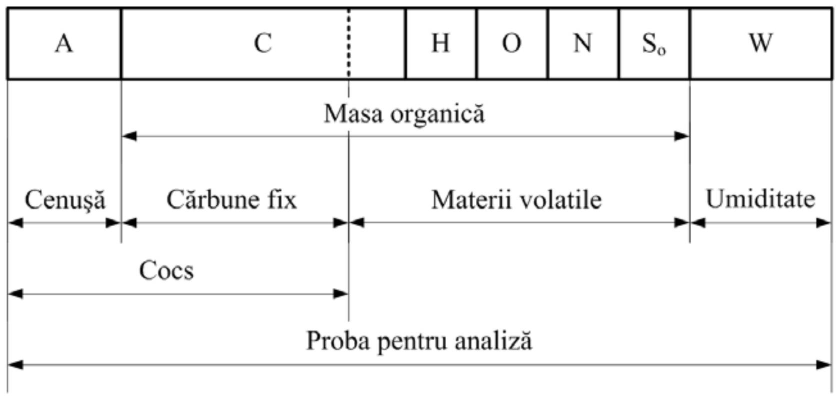


Fig. 3.1. Analiza chimică (imediată) a cărbunelui

Funcţie de compoziţie, pentru fiecare cărbune se definesc două caracteristici care constituie în acelaşi timp şi criterii de clasificare:

1. Criteriul de aprindere K_a

Acest criteriu caracterizează capacitatea cărbunelui de a se aprinde şi se calculează cu relaţia:

$$K_a = \frac{V^i}{C_f^i} = \frac{V^i}{100 - W_t^i - A^i - V^i} \tag{3.13}$$

unde: V^i este conţinutul procentual de volatile din proba iniţială;
C_f^i este conţinutul procentual de cărbune fix din proba iniţială.

Criteriul de aprindere ia în considerare conţinutul relativ de materii volatile raportat la cărbunele fix, ştiut fiind că volatilele sunt cele care se aprind primele, favorizând aprinderea carbonului. Funcţie de acest criteriu, cărbunii se împart în:

- cărbuni cu capacitate redusă de aprindere: antracitul şi cele mai multe dintre huile, având $K_a < 0,5$;
- cărbuni cu capacitate medie de aprindere: cărbunele brun şi unele huile, având K_a cuprins între 0,5 şi 1;
- cărbuni cu capacitate ridicată de aprindere: lignitul, turba şi şisturile bituminoase, cu $K_a > 1$.

2. Criteriul de intensitate a arderii K_i

Caracterizează capacitatea de ardere şi se obține raportând conținutul procentual de cenuşă din proba inițială la cărbunele fix:

$$K_i = \frac{A^i}{C_f^i} = \frac{A^i}{100 - W_t^i - A^i - V^i} \quad (3.14)$$

Conform acestui criteriu, cărbunii se împart în următoarele clase:

– cărbuni cu intensitate de ardere ridicată: turba şi unii cărbuni bruni, având $K_i < 0,5$;
– cărbuni cu intensitate medie a arderii: antracitul, huila şi unii ligniți, având K_i cuprins între 0,5 şi 1;
– cărbuni cu intensitate redusă a arderii: ligniții şi şisturile bituminoase, cu $K_i > 1$.

3.3. COMBUSTIBILI LICHIZI

Combustibilii lichizi sunt constituiți din amestecuri de hidrocarburi şi pot fi artificiali sau sintetici. Cei din prima categorie se obțin plecând de la petrol sau şisturi bituminoase, prin procese de distilare fracționată sau separare şi dizolvare. Combustibilii sintetici rezultă prin cracarea catalitică a petrolului sau prin hidrogenarea termică a cărbunilor.

Funcție de intervalul de temperaturi de fierbere, principalii combustibili obținuți prin distilarea fracționată a petrolului sunt:

- $t_{fierbere}$ = (30 ... 205)°C: **benzinele**, care sunt utilizate la motoarele cu ardere internă cu aprindere prin scânteie;
- $t_{fierbere}$ = (150 ... 280)°C: **petrolul lampant (kerosenul)** , utilizat în special pentru turbomotoarele de aviație;
- $t_{fierbere}$ = (200 ... 380)°C: **motorina**, folosită drept combustibil pentru motoarele Diesel;
- $t_{fierbere}$ = (300 ... 550)°C: **păcura**, având utilizări în domeniul energetic (ardere în focarele generatoarelor de abur).

Compoziția combustibililor lichizi este prezentată în Tabelul 3.4.

Tab. 3.4. Compoziția unor combustibili lichizi (după [39])

Combustibilul	Compoziție masă combustibilă [%]				Cenuşă	Umiditate
	C^{mc}	C^{mc}	C^{mc}	$C^{mc} + C^{mc}$	A^{anh} [%]	A_a^a [%]
Benzină	85	14,9	0,05	0,05	0	0
Petrol	86	13,7	0,2	0,1	0	0
Motorină Diesel	86,3	13,3	0,3	0,1	urme	urme
Motorină	86,5	12,8	0,3	0,4	0,2	urme
Păcură (conținut redus de sulf)	87,5	11,2	0,6	0,7	0,2	0,3
Păcură (conținut ridicat de sulf)	85	11,8	2,5	0,7	0,15	1,0

3.4. COMBUSTIBILI GAZOŞI

Combustibilii gazoşi sunt amestecuri de hidrocarburi gazoase şi alte gaze cum ar fi dioxidul de carbon, monoxidul de carbon, hidrogenul, azotul, vaporii de apă etc. Ca origine sunt atât naturali, cât şi artificiali. Combustibilii gazoşi naturali sunt gazul natural, extras ca atare din zăcăminte, sau gazele de sondă care sunt prezente împreună cu țițeiul în zăcămintele de petrol. Combustibilii gazoşi artificiali se obțin fie ca subproduse ale unor procese tehnologice (gazul de furnal, gazul de cocserie, gazul de rafinării), fie ca produşi finali (gazul de generator). Gazul lichefiat este un amestec de butan şi propan menținut în stare lichidă în recipienți sub presiune.

Compoziția combustibililor gazoşi se exprimă procentual în proporții volumice, raportându-se la starea inițială (numită şi *umedă*), sau la starea anhidră. Deobicei, **umiditatea** (notată *d*) conținută în starea inițială se exprimă în g/m^3_N.

Formula prin care se exprimă compoziția combustibilului gazos în starea inițială este:

$$CO^i + CO_2^i + H_2^i + H_2S^i + CH_4^i + \sum\left(C_m H_n\right)^i + \\ + O_2^i + N_2^i + W_t^i = 100\,\% \tag{3.15}$$

unde **procentul de umiditate conținută** se determină cu relația:

$$W_t^i = 0{,}1244 \cdot d \frac{100}{100 + 0{,}1244 \cdot d} \quad [\%] \tag{3.16}$$

În raport cu starea anhidră, compoziția se scrie:

$$CO^{anh} + CO_2^{anh} + H_2^{anh} + H_2S^{anh} + CH_4^{anh} + \sum (C_m H_n)^{anh} + \\ + O_2^{anh} + N_2^{anh} = 100\,\% \tag{3.17}$$

Tabelul 3.5. cuprinde câteva proprietăți ale principalilor componenți ai combustibililor gazoşi.

Tab. 3.5. Proprietăți ale componenților combustibililor gazoşi – adaptat după [39]

Componentul gazos	**Formula chimică**	**Densitatea [kg/m^3_N]**	**Masa molară [kg/kmol]**	**Constanta caracteris-tică [J/kgK]**	**Puterea calorică inferioară [MJ/ m^3_N]**
Oxid de carbon	CO	1,25	28,011	296,749	12,644
Hidrogen	H_2	0,08987	2,016	4121,735	10,76
Metan	CH_4	0,7168	16,04	518,722	35,797
Etan	C_2H_6	1,356	30,068	276,744	64,351
Propan	C_3H_8	2,0037	44,094	188,778	93,575
Butan	C_4H_{10}	2,703	58,12	143,177	123,552
Pentan	C_5H_{12}	3,457	72,146	115,24	146,077
Etilenă	C_2H_4	1,2605	28,052	296,65	59,955
Propilenă	C_3H_6	1,915	42,08	197,996	88,216
Acetilenă	C_2H_2	1,1709	26,04	319,599	56,94

În Tabelul 3.6. sunt date proprietățile unor combustibili gazoşi artificiali.

Tab. 3.5. Proprietăți ale unor combustibili gazoşi artificiali – adaptat după [37]

Gazul	**Masă molară [kg/kmol]**	**Densitate [kg/m^3_N]**	**Compoziție volumică [%]**						**Putere calorică inferioară [MJ/m^3_N]**
			H_2	**CO**	**CH_4**	**C_2H_4**	**CO_2**	**N_2**	
Gaz de generator	26,6	1,19	6	23	3	0,2	5	62	4,815

Tab. 3.5. (continuare)

Gazul	Masă molară [kg/kmol]	Densitate [kg/m^3_N]	Compoziție volumică [%]						Putere calorică inferioară [MJ/m^3_N]
			H_2	CO	CH_4	C_2H_4	CO_2	N_2	
Gaz de apă	15,9	0,71	49	42	0,5	–	5	3	10,802
Gaz de cocserie	11,85	0,53	50	8	29	4	2	7	19,259
Gaz de furnal	28,2	1,25	4	28	–	–	8	60	3,977

CAPITOLUL 4.

CALCULUL ARDERII

4.1. INTRODUCERE

Într-un sens mai larg, arderea este un proces de oxidare rapidă a unei substanțe, însoțită de degajare de căldură şi lumină. Arderea face parte din clasa reacțiilor chimice de oxidare, fiind considerată drept o combinare exotermă a combustibilului cu *oxidantul*. Oxidantul este fie oxigenul din aerul în prezența căruia are loc procesul de combustie, fie o substanță a cărei moleculă are în componență atomi de oxigen (exemplu: cazul motoarelor-rachetă cu combustibil solid). În aceste cazuri, combustibilul se numeşte *carburant*, iar substanța oxidantă, *comburant*.

Fenomenul de ardere comportă două aspecte:

a. **aspectul termodinamic**, în care se consideră bilanțul energetic al procesului între starea inițială (compuşii inițiali) şi cea finală (produşii de ardere).
b. **aspectul cinetic**, care ia în considerare mecanismul de desfăşurare a procesului şi durata acestuia, deci vizează viteza de ardere.

Procesul de ardere este de maximă complexitate, implicând factori cum ar fi contactul între combustibil şi oxigen, viteza de reacție, disocierea (descompunerea moleculelor produşilor în atomi sau molecule mai simple, fenomen ce consumă o parte din căldura degajată), recombinarea etc. De exemplu, arderea poate fi *completă*, atunci când întreaga energie de legătură a moleculelor de combustibil a fost convertită în căldură, rezultând produşi ce nu mai pot fi oxidați. Acesta este însă un caz foarte rar întâlnit, deoarece în realitate, din diverse cauze, sau oxigenul disponibil nu poate reacționa integral cu combustibilul, sau este insuficient, arderea fiind *incompletă* (rezultă unii produşi care mai pot fi oxidați). Tabelul 4.1. prezintă factorii care influențează arderea.

Tab. 4.1. Factori de influență ai arderii – adaptat după [43]

Factorul de influență	Tipul de ardere	Exemple
Dependența de timp	staționară	generatoare de abur, camere de ardere ale turbinelor cu gaze
	nestaționară	motoare cu ardere internă
Distribuția spațială	unidimensională	tuburi de flacără
	bidimensională	arzătorul Bunsen (flacără axisimetrică)
	tridimensională	ardere în general

Tab. 4.1. – continuare

Factorul de influență	Tipul de ardere	Exemple
Gradul de amestecare a reactanților	cu amestecare prealabilă	motoare cu ardere internă cu aprindere prin scânteie (MAS)
	fără amestecare prealabilă	camere de ardere al turbine cu gaze, motoare cu ardere internă cu aprindere prin comprimare (MAC)
Curgerea	laminară	cazuri speciale de măsurare a vitezei flăcării
	turbulentă	motoare cu ardere internă, cazane, camere de ardere la turbine cu gaze
Faza reactanților	cu reactanți gazoşi	motoare cu aprindere prin scânteie cu combustibil gazos, cazane cu combustibil gazos
	cu reactanți multifazici	motoare Diesel, turbine cu gaz, cazane pe cărbune sau combustibil lichid
Mediul de reacție	în mediu omogen	MAS
	în mediu eterogen	MAC, camere de ardere la turbine cu gaze, cazane pe cărbune
Viteza de reacție	ardere de echilibru (cu viteză practic infinită)	procese de ardere a căror durată este mare comparativ cu viteza de reacție
	cu viteză finită	toate procesele de ardere reale
Condițiile de convecție	cu convecție naturală	cazane de încălzire centrală
	cu convecție forțată	camere de ardere la turbine cu gaze, cazane energetice
Gradul de comprimare	în mediu incompresibil	flacără liberă
	în mediu comprimat	motoare
Viteza de ardere	deflagrație	procesele normale de ardere
	detonație	MAS, explozii

La baza calculului arderii stau ecuațiile stoechiometrice de ardere scrise pentru elementele din compoziția combustibilului. Deoarece compoziția se exprimă în mod diferit funcție de starea combustibilului, calculul arderii se face în două cazuri:

a. pentru combustibili solizi şi lichizi
b. pentru combustibili gazoşi

Elementele bilanțului arderii se vor exprima raportate la unitatea de cantitate de combustibil ars.

4.2. CALCULUL ARDERII PENTRU COMBUSTIBILII SOLIZI ŞI LICHIZI

Fie un combustibil solid sau lichid a cărui compoziție elementară procentuală este:

$$C^i + H^i + O^i + N^i + S_c^i + A^i + W_t^i = 100\,\% \tag{4.1}$$

sau exprimată în fracții masice (raportat la kg de combustibil):

$$c + h + o + n + s + a + w = 1 \tag{4.2}$$

Deoarece elementele combustibile sunt carbonul, hidrogenul şi sulful, vom scrie ecuațiile stoechiometrice ale arderii acestor elemente.

Schema de bilanț al arderii este prezentată în Fig. 4.1.

4.2.1. Arderea carbonului

Carbonul poate arde complet sau incomplet.

a. arderea completă a carbonului

Reacția chimică de oxidare completă a carbonului este:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{4.3}$$

Din punct de vedere al bilanțului material:

$$1\text{ kmol C} + 1\text{ kmol } O_2 \rightarrow 1\text{ kmol } CO_2 \tag{4.4}$$

$$12 \text{ kg C} + 32 \text{ kg } O_2 \rightarrow 44 \text{ kg } CO_2 \tag{4.5}$$

$$1 \text{ kg C} + \frac{32}{12}\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg C}} \rightarrow \frac{44}{12}\ \frac{\text{kg } CO_2}{\text{kg C}} \tag{4.6}$$

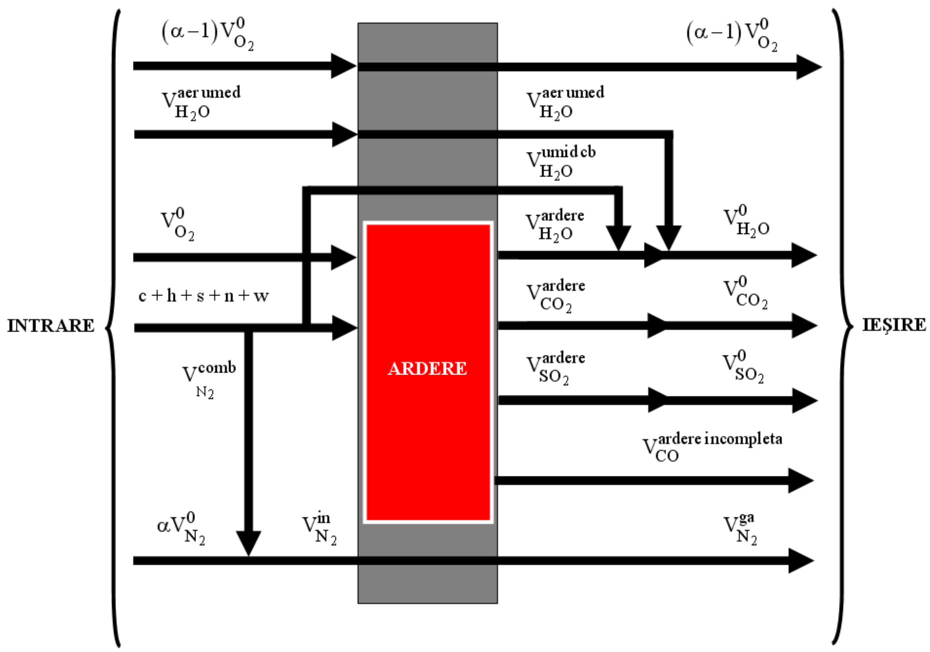


Fig. 4.1. Schema arderii unui combustibil solid sau lichid

Pentru *c* kg carbon în kilogramul de combustibil:

$$c \text{ kg C} + 32\ \frac{c}{12}\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 44\ \frac{c}{12}\ \frac{\text{kg } CO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.7}$$

adică:

$$c\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + 2{,}667\ c\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 3{,}667\ c\ \frac{\text{kg } CO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.8}$$

sau:

$$\frac{C^i}{100}\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + 2{,}667\ \frac{C^i}{100}\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 3{,}667\ \frac{C^i}{100}\ \frac{\text{kg } CO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.9}$$

Dacă se ține cont de starea de agregare a reactanților şi produşilor şi se presupune că procesul are loc izobar la presiunea atmosferică normală, atunci, ținând cont că 1 kmol de gaz în condiții normale[1] ocupă 22,414 m^3, ecuația (4.4) se scrie:

$$12 \text{ kg C} + 22{,}414 \text{ m}^3\ O_2 \rightarrow 22{,}414 \text{ m}^3\ CO_2 \tag{4.10}$$

Pentru 1 kg carbon care intră în reacție, rezultă:

$$1 \text{ kg C} + \frac{22{,}414}{12}\ \frac{\text{m}^3\ O_2}{\text{kg C}} \rightarrow \frac{22{,}414}{12}\ \frac{\text{m}^3\ CO_2}{\text{kg C}} \tag{4.11}$$

Dar, ținând cont că 1 kg combustibil conține $c\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}}$, atunci reacția pentru carbonul conținut într-un kg de combustibil este:

$$c\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + \frac{c}{12}\ 22{,}414\ \frac{\text{m}^3\ O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow \frac{c}{12}\ 22{,}414\ \frac{\text{m}^3\ CO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.12}$$

sau:

[1] Exprimarea în condiții normale presupune că reactanții sunt inițial în această stare, iar energia termică dezvoltată în reacție a fost evacuată din spațiul de ardere, produşii fiind astfel aduşi la stare normală.

$$c\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + 1{,}8678\ c\ \frac{\text{m}^3\ \text{O}_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 1{,}8678\ c\ \frac{\text{m}^3\ \text{CO}_2}{\text{kg cb}} \qquad (4.13)$$

Ținând cont că $c = \frac{C^i}{100}$, ecuația (4.13) se poate scrie şi funcție de carbonul procentual din combustibil:

$$\frac{C^i}{100}\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + 1{,}8678\ \frac{C^i}{100}\ \frac{\text{m}^3\ \text{O}_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 1{,}8678\ \frac{C^i}{100}\ \frac{\text{m}^3\ \text{CO}_2}{\text{kg cb}} \qquad (4.14)$$

b. arderea incompletă a carbonului

Carbonul arde incomplet conform reacției:

$$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \qquad (4.15)$$

adică:

$$12\ \text{kg C} + \frac{22{,}414}{2}\ \text{m}^3\ \text{O}_2 \rightarrow 22{,}414\ \text{m}^3\ \text{CO} \qquad (4.16)$$

Prin raționamente similare celor de la punctul anterior, obținem succesiv:

$$1\ \text{kg C} + \frac{22{,}414}{24}\ \frac{\text{m}^3\ \text{O}_2}{\text{kg C}} \rightarrow \frac{22{,}414}{12}\ \frac{\text{m}^3\ \text{CO}}{\text{kg C}} \qquad (4.17)$$

$$c\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + 0{,}934\ c\ \frac{\text{m}^3\ \text{O}_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 0{,}934\ c\ \frac{\text{m}^3\ \text{CO}}{\text{kg cb}} \qquad (4.18)$$

$$\frac{C^i}{100}\ \frac{\text{kg C}}{\text{kg cb}} + 0{,}934\ \frac{C^i}{100}\ \frac{\text{m}^3\ \text{O}_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 0{,}934\ \frac{C^i}{100}\ \frac{\text{m}^3\ \text{CO}}{\text{kg cb}}\text{m}_N^3 \qquad (4.19)$$

Observație
În procesele reale de ardere, carbonul arde în două etape: o primă etapă corespunde arderii incomplete – ecuația (4.15) – iar etapa a doua reprezintă oxidarea monoxidului de carbon, rezultând dioxid de carbon:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \tag{4.20}$$

Dacă oxigenul disponibil este insuficient, atunci numai o parte din monoxidul de carbon arde, restul rămânând nears.

4.2.2. Arderea hidrogenului

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \tag{4.21}$$

$$2 \text{ kg } H_2 + \frac{32}{2} \text{ kg } O_2 \rightarrow 18 \text{ kg } H_2O \tag{4.22}$$

$$1 \text{ kg } H_2 + \frac{32}{4} \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg H}} \rightarrow \frac{18}{2} \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg H}} \tag{4.23}$$

$$h \frac{\text{kg } H_2}{\text{kg cb}} + 32 \frac{h}{4} \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 18 \frac{h}{2} \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg cb}} \tag{4.24}$$

$$h \frac{\text{kg } H_2}{\text{kg cb}} + 8\, h \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 9\, h \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg cb}} \tag{4.25}$$

$$\frac{H^i}{100}\ \frac{kg\ H_2}{kg\ cb} + 8\ \frac{H^i}{100}\ \frac{kg\ O_2}{kg\ cb} \rightarrow 9\ \frac{H^i}{100}\ \frac{kg\ H_2O}{kg\ cb} \tag{4.26}$$

Ținând cont de starea de agregare:

$$2\ kg\ H_2 + \frac{22{,}414}{2}\ m^3\ O_2 \rightarrow 22{,}414\ m^3\ H_2O \tag{4.27}$$

$$1\ kg\ H_2 + \frac{22{,}414}{4}\ \frac{m^3\ O_2}{kg\ H_2} \rightarrow \frac{22{,}414}{2}\ \frac{m^3\ H_2O}{kg\ H_2} \tag{4.28}$$

$$h\ \frac{kg\ H_2}{kg\ cb} + \frac{h}{4}\ 22{,}414\ \frac{m^3\ O_2}{kg\ cb} \rightarrow \frac{h}{2}\ 22{,}414\ \frac{m^3\ H_2O}{kg\ cb} \tag{4.29}$$

$$h\ kg\ \frac{H_2}{kg\ cb} + 5{,}6\ h\ \frac{m^3\ O_2}{kg\ cb} \rightarrow 11{,}2\ h\ \frac{m^3\ H_2O}{kg\ cb} \tag{4.30}$$

$$\frac{H^i}{100}\ kg\ \frac{H_2}{kg\ cb} + 5{,}6\ \frac{H^i}{100}\ \frac{m^3\ O_2}{kg\ cb} \rightarrow 11{,}2\ \frac{H^i}{100}\ \frac{m^3\ H_2O}{kg\ cb} \tag{4.31}$$

4.2.3. Arderea sulfului

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \tag{4.32}$$

$$32\ kg\ S + 32\ kg\ O_2 \rightarrow 64\ kg\ SO_2 \tag{4.33}$$

$$1\ \text{kg S} + \frac{32}{32}\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg S}} \rightarrow \frac{64}{32}\ \frac{\text{kg } SO_2}{\text{kg S}} \tag{4.34}$$

$$s\ \frac{\text{kg S}}{\text{kg cb}} + 32\ \frac{s}{32}\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 64\ \frac{s}{32}\ \frac{\text{kg } SO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.35}$$

$$s\ \frac{\text{kg S}}{\text{kg cb}} + s\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 2s\ \frac{\text{kg } SO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.36}$$

$$\frac{S^i}{100}\ \frac{\text{kg S}}{\text{kg cb}} + \frac{S^i}{100}\ \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 2\frac{S^i}{100}\ \frac{\text{kg } SO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.37}$$

În termeni de volume molare:

$$32\ \text{kg S} + 22{,}414\ \text{m}^3\ O_2 \rightarrow 22{,}414\ \text{m}^3\ SO_2 \tag{4.38}$$

$$1\ \text{kg S} + \frac{22{,}414}{32}\ \frac{\text{m}^3\ O_2}{\text{kg S}} \rightarrow \frac{22{,}414}{32}\ \frac{\text{m}^3\ SO_2}{\text{kg S}} \tag{4.39}$$

$$s\ \frac{\text{kg S}}{\text{kg cb}} + \frac{s}{32}\ 22{,}414 \frac{\text{m}^3\ O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow \frac{s}{32}\ 22{,}414\ \frac{\text{m}^3\ SO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.40}$$

$$s\ \frac{\text{kg S}}{\text{kg cb}} + 0{,}7\ s \frac{\text{m}^3\ O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 0{,}7\ s\ \frac{\text{m}^3\ SO_2}{\text{kg cb}} \tag{4.41}$$

$$\frac{S^i}{100}\ \frac{\text{kg S}}{\text{kg cb}} + 0{,}7\ \frac{S^i}{100}\frac{\text{m}^3\ O_2}{\text{kg cb}} \rightarrow 0{,}7\ \frac{S^i}{100}\ \frac{\text{m}^3\ SO_2}{\text{kg cb}} \qquad (4.42)$$

4.2.4. Calculul oxigenului minim necesar

Oxigenul minim reprezintă cantitatea de oxigen necesară arderii complete a unităţii de cantitate de combustibil şi se poate exprima atât în termeni de volum, cât şi în termeni de masă.

Determinarea oxigenului minim necesar se face ştiind că în compoziţia combustibilului se găseşte şi oxigen legat, care face ca necesarul de oxigen pentru ardere să fie mai mic.

Volumul de oxigen minim necesar $V^0_{O_2}$ se va calcula însumând volumele de oxigen care participă la fiecare din reacţiile de ardere ale elementelor combustibile din compoziţia combustibilului (ecuaţiile (4.12) ... (4.14), (4.29) ... (4.31), (4.40) ... (4.42)) şi scăzând oxigenul legat:

$$\begin{aligned} V^0_{O_2} &= 22{,}414\left(\frac{c}{12}+\frac{h}{4}+\frac{s}{32}-\frac{o}{32}\right) = 1{,}8678\,c + 5{,}6\,h + 0{,}7\,s - 0{,}7\,o = \\ &= 1{,}8678\frac{C^i}{100} + 5{,}6\frac{H^i}{100} + 0{,}7\frac{S^i}{100} - 0{,}7\frac{O^i}{100} \quad \left[\frac{m^3_N O_2}{\text{kg cb}}\right] \end{aligned} \qquad (4.43)$$

În termeni de masă (ecuaţiile (4.7) ... (4.9), (4.24) ... (4.26) şi (4.35) ...(4.37)) şi ţinând cont de oxigenul legat, **masa minimă de oxigen necesar** $m^0_{O_2}$ se scrie:

$$\begin{aligned} m^0_{O_2} &= 32\left(\frac{c}{12}+\frac{h}{4}+\frac{s}{32}-\frac{o}{32}\right) = 2{,}667\,c + 8\,h + s - o = \\ &= 2{,}667\frac{C^i}{100} + 8\frac{H^i}{100} + \frac{S^i}{100} - \frac{O^i}{100} \quad \left[\frac{\text{kg } O_2}{\text{kg cb}}\right] \end{aligned} \qquad (4.44)$$

4.2.5. Calculul aerului uscat minim necesar

Se ştie că în aerul uscat, conţinutul în oxigen reprezintă 0,232 în proporţii masice şi 0,21 în proporţii volumice. În consecinţă, **volumul minim de aer uscat**

necesar V_a^0 este:

$$V_a^0 = \frac{V_{O_2}^0}{0,21} = \frac{1}{0,21}\left(1,8678\,c + 5,6\,h + 0,7\,s - 0,7\,o\right) =$$
$$= 8,894\,c + 26,67\,h + 3,33\,s - 3,33\,o =$$
$$= 8,894\frac{C^i}{100} + 26,67\frac{H^i}{100} + 3,33\frac{S^i}{100} - 3,33\frac{O^i}{100} \quad \left[\frac{m_N^3 \text{ aer uscat}}{\text{kg cb}}\right] \qquad (4.45)$$

Masa minimă de aer uscat necesar m_a^0 este:

$$m_a^0 = \frac{m_a^0}{0,232} = 11,495\,c + 34,482\,h + 4,31\,s - 4,31\,o =$$
$$= 11,495\frac{C^i}{100} + 34,482\frac{H^i}{100} + 4,31\frac{S^i}{100} - 4,31\frac{O^i}{100} \quad \left[\frac{\text{kg aer uscat}}{\text{kg cb}}\right] \qquad (4.46)$$

4.2.6. Calculul aerului minim necesar

Aerul atmosferic conține vapori de apă sub formă de umiditate. Prezența umidității atmosferice modifică cantitatea de aer necesar arderii.

Fie *x* $\left[\frac{\text{kg vapori } H_2O}{\text{kg aer uscat}}\right]$ conținutul de umiditate al aerului umed. Ştiind că volumul vaporilor de apă din aer se calculează cu formula $V_{H_2O} = 1,61\ x\ V_{\text{aer uscat}}$, atunci această relație rămâne valabilă şi pentru aerul raportat la kilogramul de combustibil:

$$V_{H_2O}^0 = 1,61\ x\ V_a^0 \quad \left[\frac{m^3\ H_2O}{\text{kg cb}}\right] \qquad (4.47)$$

Drept urmare, **volumul minim de aer umed necesar** $V_{\text{aer umed}}^0$ este suma dintre volumele de aer uscat V_a^0 şi de vapori de apă $V_{H_2O}^0$ şi, ținând seama de

ecuația (4.47), vom obține:

$$V^0_{aer\ umed} = \left(1 + 1,61\,x\right) V^0_a \quad \left[\frac{m^3_N\ aer\ umed}{kg\ cb}\right] \tag{4.48}$$

Masa minimă de aer umed necesar arderii $m^0_{aer\ umed}$ se obține însumând masa minimă de aer uscat şi masa de vapori de umiditate raportată la kilogramul de combustibil:

$$m^0_{aer\ umed} = m^0_a + x\,m^0_a = \left(1 + x\right) m^0_a \quad \left[\frac{kg\ aer\ umed}{kg\ cb}\right] \tag{4.49}$$

Pentru determinarea lui *x* se recurge la relația binecunoscută din termodinamica aerului umed:

$$x = 0,622\frac{p_v}{p_b - p_v} = 0,622\frac{\varphi p_s}{p_b - \varphi p_s} \quad \left[\frac{kg\ vapori\ H_2O}{kg\ aer\ uscat}\right] \tag{4.50}$$

în care:

– p_v este presiunea parțială a vaporilor de apă din aer;

– p_s este presiunea de saturație a vaporilor la temperatura aerului;

– p_b este presiunea atmosferică (barometrică);

– φ este umiditatea relativă.

4.2.7. Calculul aerului necesar

În instalațiile reale de ardere, contactul aer-combustibil este insuficient pentru a asigura o ardere completă cu aerul minim (teoretic), motiv pentru care este necesară asigurarea unei cantități suplimentare de aer. Se introduce *coeficientul de exces de aer* λ, definit ca raportul dintre volumul real de aer V_a introdus în incinta de ardere şi volumul minim de aer umed necesar:

$$\lambda = \frac{V_a}{V^0_{aer\ umed}} \tag{4.51}$$

4.2.8. Calculul produşilor de ardere

Determinarea produşilor din gazele de ardere se face însumând cantităţile din membrul drept al ecuaţiilor de ardere şi elemente care nu participă la procesul de combustie. Calculul volumului unui component plecând de la masa acestuia raportată la kilogramul de combustibil se face scriind:

$$V = mv = m\frac{\mathscr{V}}{M} \quad \left[\frac{m_N^3}{kg\ cb}\right] \tag{4.52}$$

unde *m* este masa de component raportată la kilogramul de combustibil, iar *n* reprezintă numărul de kilomoli raportat la kilogramul de combustibil.

Schema din Fig. 4.1. poate servi drept ghid pentru identificarea componentelor care trebuie luate în calcul.

4.2.8.1. Gazele de ardere triatomice

Pentru a se obţine volumul sau masa gazelor de ardere triatomice, se însumează valorile din membrul drept al ecuaţiilor de ardere ale carbonului şi sulfului (gaze triatomice – notate generic RO_2).

– **volumul gazelor de ardere uscate** ($V_{RO_2}^0$): ecuaţiile (4.13) şi (4.41):

$$\begin{aligned} V_{RO_2}^0 &= V_{CO_2}^0 + V_{SO_2}^0 = 1{,}8678\,c + 0{,}7\,s = \\ &= 1{,}8678\frac{C^i}{100} + 0{,}7\frac{S^i}{100} = 0{,}018678\,C^i + 0{,}007\,S^i \quad \left[\frac{m_N^3\ RO_2}{kg\,cb}\right] \end{aligned} \tag{4.53}$$

– **masa gazelor de ardere uscate** ($m_{RO_2}^0$): ecuaţiile (4.8) şi (4.36):

$$\begin{aligned} m_{RO_2}^0 &= m_{CO_2}^0 + m_{SO_2}^0 = \\ &= 3{,}667\,c + 2\,s = 3{,}667\frac{C^i}{100} + 2\frac{S^i}{100} = \\ &= 0{,}03667\,C^i + 0{,}02\,S^i \quad \left[\frac{kg\,RO_2}{kg\,cb}\right] \end{aligned} \tag{4.54}$$

4.2.8.2. Azotul teoretic din gazele de ardere

În urma arderii cu aerul minim, în gazele de ardere se va regăsi azotul provenit din aer (acesta nu participă la ardere) şi cel provenit din compoziţia combustibilului.

– **volumul teoretic de azot** ($V_{N_2}^{0,ga}$):

$$
\begin{aligned}
V_{N_2}^{0,ga} &= V_{N_2}^{0} + V_{N_2}^{comb} = 0,79\,V_a^0 + n\,v_{N_2} = \\
&= 0,79\,V_a^0 + 0,8\,n = 0,79\,V_a^0 + 0,8\frac{N^i}{100} = \\
&= 0,79\,V_a^0 + 0,008 N^i \left[\frac{m_N^3\,N_2}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.55}
$$

În ecuaţia (4.55), volumul azotului a fost calculat utilizând ecuaţia generală (4.52).

– **masa teoretică de azot** ($m_{N_2}^0$):

$$
\begin{aligned}
m_{N_2}^{0,ga} &= m_{N_2}^{0} + m_{N_2}^{comb} = 0,768\,m_a^0 + n = \\
&= 0,768\,m_a^0 + \frac{N^i}{100} = 0,768\,m_a^0 + 0,01 N^i \left[\frac{kg\,N_2}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.56}
$$

În ecuaţia de mai sus s-a ţinut cont că proporţia masică a azotului în aerul uscat este de 0,768.

4.1.8.3. Volumul şi masa teoretice de vapori de apă din gazele de ardere

Vaporii de apă aflaţi în gazele de ardere provin din următoarele surse:

a. procesul de combustie a hidrogenului de constituţie al combustibilului – ecuaţiile (4.30) pentru volum, respectiv (4.25) pentru masă;
b. umiditatea atmosferică – ecuaţia (4.47) pentru volum;
c. umiditatea combustibilului – ecuaţia (4.52) pentru volum.

Însumând cele trei componente, rezultă volumul sau masa teoretice de

vapori:

– **volumul teoretic de vapori de apă** ($V^0_{H_2O}$):

$$
\begin{aligned}
V^0_{H_2O} &= V^{ardere}_{H_2O} + V^{aer\,umed}_{H_2O} + V^{umid\,cb}_{H_2O} = \\
&= 11,2\,h + 1,61\,x\,V^0_a + 1,244\,w = \\
&= 11,2\frac{H^i}{100} + 1,61\,x\,V^0_a + 1,244\frac{W^i_t}{100} = \\
&= 0,112\,H^i + 1,61\,x\,V^0_a + 0,01244\,W^i_t \quad \left[\frac{m^3_N\,H_2O}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.57}
$$

– **masa teoretică de vapori de apă** ($m^0_{H_2O}$):

$$
\begin{aligned}
m^0_{H_2O} &= m^{ardere}_{H_2O} + m^{aer\,umed}_{H_2O} + m^{umid\,cb}_{H_2O} = \\
&= 9\,h + x\,m^0_a + w = 9\frac{H^i}{100} + x\,m^0_a + \frac{W^i_t}{100} = \\
&= 0,09\,H^i + x\,m^0_a + 0,01\,W^i_t \quad \left[\frac{kg\,H_2O}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.58}
$$

4.2.8.4. Volumul şi masa teoretice de gaze de ardere uscate

Gazele de ardere uscate sunt alcătuite din gazele triatomice şi azot.

– **volumul teoretic de gaze de ardere uscate** (V^0_{gu}) – ecuațiile (4.53) şi (4.55):

$$
\begin{aligned}
V_{gu}^{0} &= V_{RO_2}^{0} + V_{N_2}^{0,ga} = \\
&= 1{,}8678\,c + 0{,}7\,s + 0{,}79\,V_a^0 + 0{,}8\,n = \\
&= 1{,}8678\frac{C^i}{100} + 0{,}7\frac{S^i}{100} + 0{,}79\,V_a^0 + 0{,}8\frac{N^i}{100} = \\
&= 0{,}018678\,C^i + 0{,}007\,S^i + 0{,}79\,V_a^0 + 0{,}008\,N^i \quad \left[\frac{m_N^3\,gu}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.59}
$$

– **masa teoretică de gaze de ardere uscate** (m_{gu}^0) – ecuațiile (4.54) şi (4.56):

$$
\begin{aligned}
m_{gu}^{0} &= m_{RO_2}^{0} + m_{N_2}^{0,ga} = \\
&= 3{,}667\,c + 2\,s + 0{,}768\,m_a^0 + n = \\
&= 3{,}667\frac{C^i}{100} + 2\frac{S^i}{100} + 0{,}768\,m_a^0 + \frac{N^i}{100} = \\
&= 0{,}03667\,C^i + 0{,}02\,S^i + 0{,}768\,m_a^0 + 0{,}01\,N^i \quad \left[\frac{kg\,gu}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.60}
$$

4.2.8.5. Volumul şi masa teoretice ale gazelor de ardere

Cantitatea teoretică de gaze de ardere cuprinde gazele de ardere uscate şi vaporii de apă.

– **volumul teoretic al gazelor de ardere** (V_{ga}^0) – ecuațiile (4.59) şi (4.57) :

$$
\begin{aligned}
& V_{ga}^0 = V_{gu}^0 + V_{H_2O}^0 = \\
& = 1{,}8678\,c + 11{,}2\,h + 0{,}7\,s + 0{,}8\,n + \left(0{,}79 + 1{,}61\,x\right) V_a^0 + 1{,}244\,w = \\
& = 1{,}8678 \frac{C^i}{100} + 11{,}2 \frac{H^i}{100} + 0{,}7 \frac{S^i}{100} + 0{,}8 \frac{N^i}{100} + \left(0{,}79 + 1{,}61\,x\right) V_a^0 + 1{,}244 \frac{W_t^i}{100} = \\
& = 0{,}018678\,C^i + 0{,}112\,H^i + 0{,}007\,S^i + 0{,}008\,N^i + \left(0{,}79 + 1{,}61\,x\right) V_a^0 + 0{,}01244\,W_t^i \quad \left[\frac{m_N^3\,ga}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.61}
$$

– **masa teoretică a gazelor de ardere** (m_a^0) – ecuațiile (4.60) şi (4.58):

$$
\begin{aligned}
& m_{ga}^0 = m_{gu}^0 + m_{H_2O}^0 = \\
& = 3{,}667\,c + 9\,h + 2\,s + n + \left(0{,}768 + x\right) m_a^0 + w = \\
& = 3{,}667 \frac{C^i}{100} + 9 \frac{H^i}{100} + 2 \frac{S^i}{100} + \frac{N^i}{100} + \left(0{,}768 + x\right) m_a^0 + \frac{W_t^i}{100} = \\
& = 0{,}03667\,C^i + 0{,}09\,H^i + 0{,}02\,S^i + 0{,}01\,N^i + \left(0{,}768 + x\right) m_a^0 + 0{,}01\,W_t^i \quad \left[\frac{kg\,ga}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.62}
$$

4.2.8.6. Volumul şi masa reale ale gazelor de ardere uscate

Acestea cuprind gazele de ardere uscate teoretice şi excesul de aer uscat.

– **volumul real al gazelor de ardere uscate** (V_{gu}):

$$
\begin{aligned}
& V_{gu} = V_{gu}^0 + \left(\lambda - 1\right) V_a^0 = \\
& = 1{,}8678\,c + 0{,}7\,s + 0{,}8\,n + \lambda\, V_a^0 - V_{O_2}^0 = \\
& = 1{,}8678 \frac{C^i}{100} + 0{,}7 \frac{S^i}{100} + 0{,}8 \frac{N^i}{100} + \lambda\, V_a^0 - V_{O_2}^0 = \\
& = 0{,}018678\,C^i + 0{,}007\,S^i + 0{,}008\,N^i + \lambda\, V_a^0 - V_{O_2}^0 \quad \left[\frac{m_N^3\,gu}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{4.63}
$$

– **masa reală a gazelor de ardere uscate** (m_{gu}):

$$\begin{aligned} m_{gu} &= m_{gu}^0 + (\lambda - 1) m_a^0 = \\ &= 3,667\,c + 2\,s + n + \lambda\, m_a^0 - m_{O_2}^0 = \\ &= 3,667 \frac{C^i}{100} + 2 \frac{S^i}{100} + \frac{N^i}{100} + \lambda\, m_a^0 - m_{O_2}^0 = \\ &= 0,03667\,C^i + 0,02\,S^i 0,01\,N^i + \lambda\, m_a^0 - m_{O_2}^0 \quad \left[\frac{kg\,gu}{kg\,cb}\right] \end{aligned} \tag{4.64}$$

4.2.8.7. Volumul şi masa reale ale gazelor de ardere

Gazele de ardere cuprind cantitatea teoretică de gaze de ardere şi excesul de aer umed.

– **volumul real de gaze de ardere** (V_{ga}):

$$\begin{aligned} V_{ga} &= V_{ga}^0 + (\lambda - 1) V_{aer\ umed}^0 = \\ &= 1,8678\,c + 11,2\,h + 0,7\,s + 0,8\,n + 1,244\,w + \lambda V_{aer\ umed}^0 - V_{O_2}^0 = \\ &= 1,8678 \frac{C^i}{100} + 11,2 \frac{H^i}{100} + 0,7 \frac{S^i}{100} + 0,8 \frac{N^i}{100} + 1,244 \frac{W_t^i}{100} + \lambda V_{aer\ umed}^0 - V_{O_2}^0 = \\ &= 0,018678\,C^i + 0,112\,H^i + 0,007\,S^i + 0,008\,N^i + 0,01244\,W_t^i + \lambda V_{aer\ umed}^0 - V_{O_2}^0 \quad \left[\frac{m_N^3\,ga}{kg\,cb}\right] \end{aligned} \tag{4.65}$$

– **masa reală de gaze de ardere** (m_{ga}):

$$\begin{aligned} m_{ga} &= m_{ga}^0 + (\lambda - 1) m_{aer\ umed}^0 = \\ &= 3,667\,c + 9\,h + 2\,s + n + w + \lambda\, m_{aer\ umed}^0 - m_{O_2}^0 = \\ &= 3,667 \frac{C^i}{100} + 9 \frac{H^i}{100} + 2 \frac{S^i}{100} + \frac{N^i}{100} + \frac{W_t^i}{100} + \lambda\, m_{aer\ umed}^0 - m_{O_2}^0 = \\ &= 0,03667\,C^i + 0,09\,H^i + 0,02\,S^i + 0,01\,N^i + 0,01\,W_t^i + \lambda\, m_{aer\ umed}^0 - m_{O_2}^0 \quad \left[\frac{kg\,ga}{kg\,cb}\right] \end{aligned} \tag{4.66}$$

4.3. CALCULUL ARDERII PENTRU COMBUSTIBILII GAZOŞI

Fie un combustibil gazos având compoziția procentuală generală:

$$CO^i + CO_2^i + H_2^i + H_2S^i + CH_4^i + \sum \left(C_m H_n\right)^i + \\ + O_2^i + N_2^i + W_t^i = 100\,\% \qquad (4.67)$$

sau exprimată în fracții volumice (sau molare):

$$\left(co\right) + \left(co_2\right) + \left(h_2\right) + \left(h_2 s\right) + \left(ch_4\right) + \sum \left(c_m h_n\right) + \\ + \left(o_2\right) + \left(n_2\right) + \left(w\right) = 1 \qquad (4.68)$$

unde fracția volumică a fost notată cu formula chimică a componentului gazos între paranteze.

Calculele de ardere pentru combustibilii gazoşi se fac prin raportare la metrul cub normal de combustibil.

4.3.1. Arderea monoxidului de carbon

Ecuația de ardere a monoxidului de carbon este:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (4.69)$$

$$1\,\text{kmol}\,CO + \frac{1}{2}\,\text{kmol}\,O_2 \rightarrow 1\,\text{kmol}\,CO_2 \qquad (4.70)$$

$$22{,}414\,m_N^3\,CO + \frac{1}{2} 22{,}414\,m_N^3\,O_2 \rightarrow 22{,}414\,m_N^3\,CO_2 \qquad (4.71)$$

$$1\mathrm{m_N^3\,CO} + 0,5\frac{\mathrm{m_N^3\,O_2}}{\mathrm{m_N^3\,CO}} \rightarrow 1\frac{\mathrm{m_N^3\,CO_2}}{\mathrm{m_N^3\,CO}} \tag{4.72}$$

$$\frac{\mathrm{CO^i}}{100}\frac{\mathrm{m_N^3\,CO}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} + 0,5\frac{\mathrm{CO^i}}{100}\frac{\mathrm{m_N^3\,O_2}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} \rightarrow \frac{\mathrm{CO^i}}{100}\frac{\mathrm{m_N^3\,CO_2}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} \tag{4.73}$$

$$(\mathrm{co})\frac{\mathrm{m_N^3\,CO}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} + 0,5(\mathrm{co})\frac{\mathrm{m_N^3\,O_2}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} \rightarrow (\mathrm{co})\frac{\mathrm{m_N^3\,CO_2}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} \tag{4.74}$$

4.3.2. Arderea hidrogenului

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O} \tag{4.75}$$

$$1\,\mathrm{kmol\,H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{kmol\,O_2} \rightarrow 1\,\mathrm{kmol\,H_2O} \tag{4.76}$$

$$22,414\,\mathrm{m_N^3\,H_2} + \frac{1}{2}22,414\,\mathrm{m_N^3\,O_2} \rightarrow 22,414\,\mathrm{m_N^3\,H_2O} \tag{4.77}$$

$$1\mathrm{m_N^3\,H_2} + 0,5\frac{\mathrm{m_N^3\,O_2}}{\mathrm{m_N^3\,H_2}} \rightarrow 1\frac{\mathrm{m_N^3\,H_2O}}{\mathrm{m_N^3\,H_2}} \tag{4.78}$$

$$\frac{\mathrm{H_2^i}}{100}\frac{\mathrm{m_N^3\,H_2}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} + 0,5\frac{\mathrm{H_2^i}}{100}\frac{\mathrm{m_N^3\,O_2}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} \rightarrow \frac{\mathrm{H_2^i}}{100}\frac{\mathrm{m_N^3\,H_2O}}{\mathrm{m_N^3\,cb}} \tag{4.79}$$

$$(h_2)\frac{m_N^3\,H_2}{m_N^3\,cb}+0,5(h_2)\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}\rightarrow(h_2)\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb} \qquad (4.80)$$

4.3.3. Arderea hidrogenului sulfurat

$$H_2S+\frac{3}{2}O_2\rightarrow H_2O+SO_2 \qquad (4.81)$$

$$1\,kmol\,H_2S+\frac{3}{2}kmol\,O_2\rightarrow 1\,kmol\,H_2O+1\,kmol\,SO_2 \qquad (4.82)$$

$$22,414\,m_N^3\,H_2S+\frac{3}{2}22,414\,m_N^3\,O_2\rightarrow 22,414\,m_N^3\,H_2O+22,414\,m_N^3\,SO_2 \qquad (4.83)$$

$$1\,m_N^3\,H_2S+1,5\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,H_2S}\rightarrow 1\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,H_2S}+1\frac{m_N^3\,SO_2}{m_N^3\,H_2S} \qquad (4.84)$$

$$\frac{H_2S^i}{100}\frac{m_N^3\,H_2S}{m_N^3\,cb}+1,5\frac{H_2S^i}{100}\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}\rightarrow\frac{H_2S^i}{100}\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb}+\frac{H_2S^i}{100}\frac{m_N^3\,SO_2}{m_N^3\,cb} \qquad (4.85)$$

$$(h_2s)\frac{m_N^3\,H_2S}{m_N^3\,cb}+1,5(h_2s)\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}\rightarrow(h_2s)\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb}+(h_2s)\frac{m_N^3\,SO_2}{m_N^3\,cb} \qquad (4.86)$$

4.3.4. Arderea metanului

$$CH_4+2O_2\rightarrow CO_2+2H_2O \qquad (4.87)$$

$$1\,\text{kmol}\,CH_4 + 2\,\text{kmol}\,O_2 \rightarrow 1\,\text{kmol}\,CO_2 + 2\,\text{kmol}\,H_2O \qquad (4.88)$$

$$22,414\,m_N^3\,CH_4 + 2\cdot 22,414\,m_N^3\,O_2 \rightarrow 22,414\,m_N^3\,CO_2 + 2\cdot 22,414\,m_N^3\,H_2O \qquad (4.89)$$

$$1\,m_N^3\,CH_4 + 2\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,CH_4} \rightarrow 1\frac{m_N^3\,CO_2}{m_N^3\,CH_4} + 2\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,CH_4} \qquad (4.90)$$

$$\frac{CH_4{}^i}{100}\frac{m_N^3\,CH_4}{m_N^3\,cb} + 2\frac{CH_4{}^i}{100}\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb} \rightarrow \frac{CH_4{}^i}{100}\frac{m_N^3\,CO_2}{m_N^3\,cb} + 2\frac{CH_4{}^i}{100}\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb} \qquad (4.91)$$

$$(ch_4)\frac{m_N^3\,CH_4}{m_N^3\,cb} + 2(ch_4)\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb} \rightarrow (ch_4)\frac{m_N^3\,CO_2}{m_N^3\,cb} + 2(ch_4)\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb} \qquad (4.92)$$

4.3.5. Arderea hidrocarburilor superioare

$$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)O_2 \rightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O \qquad (4.93)$$

$$1\,\text{kmol}\,C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)\text{kmol}\,O_2 \rightarrow m\,\text{kmol}\,CO_2 + \frac{n}{2}\,\text{kmol}\,H_2O \qquad (4.94)$$

$$\begin{aligned} &22,414m_N^3\,C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)22,414m_N^3\,O_2 \rightarrow \\ &\rightarrow m\cdot 22,414m_N^3\,CO_2 + \frac{n}{2}\cdot 22,414m_N^3\,H_2O \end{aligned} \qquad (4.95)$$

$$1\,m_N^3\,C_mH_n + \left(m+\frac{n}{4}\right)\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,C_mH_n} \rightarrow \\ \rightarrow m\frac{m_N^3\,CO_2}{m_N^3\,C_mH_n} + \frac{n}{2}\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,C_mH_n} \tag{4.96}$$

$$\frac{C_mH_n{}^i}{100}\frac{m_N^3\,C_mH_n}{m_N^3\,cb} + \left(m+\frac{n}{4}\right)\frac{C_mH_n{}^i}{100}\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb} \rightarrow \\ \rightarrow m\frac{C_mH_n{}^i}{100}\frac{m_N^3\,CO_2}{m_N^3\,cb} + \frac{n}{2}\frac{C_mH_n{}^i}{100}\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb} \tag{4.97}$$

$$\left(c_mh_n\right)\frac{m_N^3\,C_mH_n}{m_N^3\,cb} + \left(m+\frac{n}{4}\right)\left(c_mh_n\right)\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb} \rightarrow \\ \rightarrow m\left(c_mh_n\right)\frac{m_N^3\,CO_2}{m_N^3\,cb} + \frac{n}{2}\left(c_mh_n\right)\frac{m_N^3\,H_2O}{m_N^3\,cb} \tag{4.98}$$

4.3.6. Oxigenul minim necesar

$$V_{O_2}^0 = \frac{1}{100}\left[0,5\,CO^i + 0,5\,H_2{}^i + 1,5\,H_2S^i + 2\,CH_4{}^i + \sum\left(m+\frac{n}{4}\right)C_mH_n{}^i - O_2{}^i\right] = \\ = 0,5(co) + 0,5(h_2) + 1,5(h_2s) + 2(ch_4) + \sum\left(m+\frac{n}{4}\right)(c_mh_n) - (o_2)\ \left[\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}\right] \tag{4.99}$$

4.3.7. Aerul uscat minim necesar

$$V_a^0 = \frac{V_{O_2}^0}{0,21} = \frac{1}{21}\left[0,5CO^i + 0,5H_2{}^i + 1,5H_2S^i + 2CH_4{}^i + \sum\left(m+\frac{n}{4}\right)C_mH_n{}^i - O_2{}^i\right] = \qquad (4.100)$$

$$= \frac{1}{0,21}\left[0,5(co) + 0,5(h_2) + 1,5(h_2s) + 2(ch_4) + \sum\left(m+\frac{n}{4}\right)(c_mh_n) - (o_2)\right]\left[\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}\right]$$

4.3.8. Aerul umed minim necesar

$$V_{aer\ umed}^0 = (1 + 1,61x)V_a^0 \left[\frac{m_N^3\ aer\ umed}{kg\ cb}\right] \qquad (4.101)$$

4.3.9. Calculul produşilor de ardere

4.3.9.1. Volumul teoretic de gaze de ardere triatomice

Gazele de ardere triatomice provin din arderea oxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat, a metanului şi a hidrocarburilor superioare, al care se adaugă dioxidul de carbon existent în gazele de ardere.

$$V_{RO_2}^0 = \frac{1}{100}\left[CO^i + CO_2{}^i + H_2S^i + CH_4{}^i + \sum\left(m\cdot C_mH_n{}^i\right)\right] =$$

$$= (co) + (co_2) + (h_2s) + (ch_4) + \sum\left[m\cdot(c_mm_n)\right]\left[\frac{m_N^3\,RO_2}{m_N^3\,cb}\right] \qquad (4.102)$$

4.3.9.2. Volumul teoretic de azot din gazele de ardere

Azotul din gazele de ardere provine din aerul uscat minim şi din compoziţia combustibilului.

$$V_{N_2}^0 = 0,79\cdot V_a^0 + \frac{N_2{}^i}{100} = 0,79\cdot V_a^0 + (n_2)\left[\frac{m_N^3\,N_2}{m_N^3\,cb}\right] \qquad (4.103)$$

4.3.9.3. Volumul teoretic de gaze de ardere uscate

$$V_{gu}^0 = V_{RO_2}^0 + V_{N_2}^0 = \frac{1}{100}\Big[CO^i + CO_2{}^i + H_2S^i + CH_4{}^i + N_2{}^i + \sum\left(m \cdot C_mH_n{}^i\right)\Big] + 0,79 \cdot V_a^0 = \tag{4.104}$$

$$= (co) + (co_2) + (h_2s) + (ch_4) + (n_2) + \sum\left[m \cdot (c_m m_n)\right] + 0,79 \cdot V_a^0 \quad \left[\frac{m_N^3\ gu}{m_N^3\ cb}\right]$$

4.3.9.4. Volumul teoretic de vapori de apă din gazele de ardere

Vaporii de apă provin din arderea hidrogenului, a hidrogenului sulfurat, a metanului şi a hidrocarburilor superioare, la care se adaugă vaporii prezenţi în compoziţia combustibilului şi vaporii din umiditatea atmosferică.

$$V_{H_2O}^0 = \frac{1}{100}\left[H_2{}^i + H_2S^i + 2CH_4{}^i + W_t{}^i + \sum\left(\frac{n}{2} \cdot C_mH_n{}^i\right)\right] + 1,61x\,V_a^0 = \tag{4.105}$$

$$= (h_2) + (h_2s) + 2(ch_4) + (w) + \sum\left[\frac{n}{2} \cdot (c_m m_n)\right] + 1,61x\,V_a^0 \quad \left[\frac{m_N^3\ H_2O}{m_N^3\ cb}\right]$$

4.3.9.5. Volumul teoretic al gazelor de ardere

$$V_{ga}^0 = V_{gu}^0 + V_{H_2O}^0 =$$

$$= \frac{1}{100}\Big[CO^i + CO_2{}^i + 2H_2S^i + 3CH_4{}^i + N_2{}^i + H_2{}^i + W_t{}^i + \sum\left(m + \frac{n}{2}\right) \cdot C_mH_n{}^i\Big] + \left(0,79 + 1,61x\right) \cdot V_a^0 = \tag{4.106}$$

$$= (co) + (co_2) + 2(h_2s) + 3(ch_4) + (n_2) + (h_2) + (w) + \sum\left(m + \frac{n}{2}\right) \cdot (c_m m_n) + \left(0,79 + 1,61x\right) \cdot V_a^0 \quad \left[\frac{m_N^3\ ga}{m_N^3\ cb}\right]$$

4.3.9.6. Volumul real al gazelor de ardere uscate

$$V_{gu} = V_{gu}^0 + (\lambda - 1) V_a^0 =$$
$$\frac{1}{100}\left[CO^i + CO_2{}^i + H_2S^i + CH_4{}^i + N_2{}^i + \sum\left(m \cdot C_mH_n{}^i\right)\right] + \lambda \cdot V_a^0 - V_{O_2}^0 = \quad (4.107)$$
$$= (co) + (co_2) + (h_2s) + (ch_4) + (n_2) + \sum\left[m \cdot (c_mh_n)\right] + \lambda \cdot V_a^0 - V_{O_2}^0 \quad \left[\frac{m_N^3\, O_2gu}{m_N^3\, cb}\right]$$

4.3.9.7. Volumul real al gazelor de ardere

$$V_{ga} = V_{ga}^0 + (\lambda - 1) V_{aer\ umed}^0 =$$
$$= \frac{1}{100}\left[CO^i + CO_2{}^i + 2H_2S^i + 3CH_4{}^i + N_2{}^i + H_2{}^i + W_t{}^i\right.$$
$$\left. + \sum\left(m + \frac{n}{2}\right) \cdot C_mH_n{}^i\right] + \lambda \cdot V_{aer\,umed}^0 - V_{O_2}^0 = \quad (4.108)$$
$$= (co) + (co_2) + 2(h_2s) + 3(ch_4) + (n_2) + (h_2) + (w) +$$
$$\sum\left(m + \frac{n}{2}\right) \cdot (c_mm_n) + \lambda \cdot V_{aer\,umed}^0 - V_{O_2}^0 \quad \left[\frac{m_N^3\, ga}{m_N^3\, cb}\right]$$

4.4. RAPORTUL AER-COMBUSTIBIL

Un amestec aer-combustibil în proporţie stoechiometrică[2] are componentele astfel dozate încât teoretic[3] arderea este completă, iar în produşii de ardere oxigenul lipseşte.

Fie ecuaţia de oxidare prin ardere a unei hidrocarburi:

---

[2] stoechiometrie – din gr. *stoikheion* = element + *metrein* = măsurare. Se ocupă cu stabilirea proporţiilor corecte ale reactanţilor şi produşilor unei reacţii chimice.

[3] În instalaţiile reale de ardere, chiar în condiţii de proporţii stoechiometrice, arderea poate fi incompletă din cauze legate de contactul imperfect aer-combustibil.

$$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)O_2 \rightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O \qquad (4.109)$$

Arderea având loc în prezența aerului care conține oxigenul necesar, vom introduce în ecuație şi componenta necombustibilă a aerului – şi anume azotul – ținând cont de proporțiile volumice în care oxigenul şi azotul se află în aerul uscat (O_2 – 0,21 respectiv N_2 – 0,79):

$$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)\left(O_2 + \frac{0,79}{0,21}N_2\right) \rightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O + \left(m + \frac{n}{4}\right)\frac{0,79}{0,21}N_2 \qquad (4.110)$$

Proporțiile în care se află oxigenul şi azotul în aerul uscat dau rapoartele:

a. *volumice* (21% O_2, 79% N_2):

$$\frac{V_a}{V_{O_2}} = \frac{100}{21} = 4,76 \qquad (4.111)$$

$$\frac{V_{N_2}}{V_{O_2}} = \frac{79}{21} = 3,76 \qquad (4.112)$$

b. *masice* (23,2% O_2, 76,8% N_2):

$$\frac{m_a}{m_{O_2}} = \frac{100}{23,2} = 4,31 \qquad (4.113)$$

$$\frac{m_{N_2}}{m_{O_2}} = \frac{76,8}{23,2} = 3,31 \qquad (4.114)$$

Definiție

Se numeşte **raport aer-combustibil** (notat ε sau ***RAC***), raportul dintre volumul sau masa de aer de ardere şi volumul respectiv masa combustibilului care arde.

Pentru cazul ecuației (4.110), avem:

– **raportul volumic aer-combustibil** (ε_v sau RAC_v):

$$\varepsilon_V = \frac{V_a}{V_{cb}} = \frac{\left(m + \frac{n}{4}\right)\left(1 + \frac{0,79}{0,21}\right)}{1} = \left(m + \frac{n}{4}\right)(1 + 3,76)$$

deci:

$$\varepsilon_V = 4,76\left(m + \frac{n}{4}\right) \tag{4.115}$$

deoarece la un volum de aer corespund 4,76 volume de O_2, iar un volum de combustibil se combină prin ardere completă cu $\left(m + \frac{n}{4}\right)$ volume de aer.

– **raportul masic aer-combustibil** (ε_v sau RAC_m):

$$\varepsilon_m = \frac{m_a}{m_{cb}} = \frac{\left(m + \frac{n}{4}\right)\left(M_{O_2} + \frac{0,79}{0,21} M_{N_2}\right)}{M_{cb}} = \left(m + \frac{n}{4}\right)\frac{(32 + 3,76 \cdot 28)}{m \cdot 12 + n \cdot 1}$$

şi atunci:

$$\varepsilon_m = \left(m + \frac{n}{4}\right)\frac{137,28}{m \cdot 12 + n \cdot 1} \tag{4.116}$$

4.5. RAPORTUL COMBUSTIBIL-AER

Definiție

Se numeşte **raport combustibil - aer** (notat ***RCA***), raportul dintre volumul sau masa combustibilului care arde şi volumul respectiv masa de aer de ardere.

Pentru cazul particular al ecuației (4.110), avem:

– **raportul volumic combustibil-aer** (*RCA_v*):

$$RCA_v = \frac{V_{cb}}{V_a} = \frac{1}{\varepsilon_s} = \frac{1}{4,76\left(m + \frac{n}{4}\right)} \tag{4.117}$$

– **raportul masic combustibil-aer** (*RCA_m*):

$$RCA_m = \frac{m_{cb}}{m_a} = \frac{1}{\varepsilon_{s,m}} = \frac{m \cdot 12 + n \cdot 1}{137,28\left(m + \frac{n}{4}\right)} \tag{4.118}$$

Raportul de echivalență al unui amestec combustibil-aer (ϕ) se obține împărțind raportul combustibil-aer real la cel stoechiometric:

$$\phi = \frac{RCA_{v,r}}{RCA_{v,s}} = \frac{RCA_{m,r}}{RCA_{m,s}} \tag{4.119}$$

Procentul de exces de aer (EA) este raportul procentual dintre aerul în exces şi aerul stoechiometric exprimate în termeni de raport aer-combustibil:

$$EA = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} \cdot 100 = \frac{100}{\phi} - 100 = \frac{1-\phi}{\phi} \cdot 100 \ [\%] \tag{4.120}$$

Până în momentul de față, specialiştii în ardere nu s-au pus de acord asupra căruia dintre rapoartele de mai sus să se oprească atunci când caracterizează un proces de ardere. Datorită caracterului său intuitiv mai evident, raportul aer-combustibil ε este preferat de comunitatea academică. Cercetătorii din domeniul combustiei sunt adepții raportului de echivalență ϕ. Persoanele cu experiență îndelungată în domeniul arderii preferă procentul de exces de aer EA.

Pentru a exemplifica noțiunile prezentate mai sus, să considerăm cazul particular al arderii metanului (CH_4: m = 1, n = 4), ecuația (4.110) devine:

$$CH_4 + 2\left(O_2 + 3,76N_2\right) \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2 \cdot 3,76\,N_2 \tag{4.121}$$

Atunci $M_{CH_4} = 1 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 16 \ \frac{kg}{kmol}$ şi deci:

$$\varepsilon_v = 4,76 \cdot 2 = 9,52 \quad (4.122)$$

$$\varepsilon_m = \frac{137,28 \cdot 2}{16} = 17,167 \quad (4.123)$$

$$RCA_v = \frac{1}{\varepsilon_v} = \frac{1}{9,52} = 0,105 \quad (4.124)$$

$$RCA_m = \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{1}{17,167} = 0,058 \quad (4.125)$$

4.6. ARDEREA CU EXCES SAU CU DEFICIT DE AER

În Tabelul 4.2. sunt cuprinse proporţiile stoechiometrice pentru diverşi combustibili.

Tab. 4.2. Proporţii stoechiometrice pentru combustibilii uzuali (adaptat după [31])

Combustibilul	$\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}$	$\frac{m_N^3\,aer}{m_N^3\,cb}$	$\frac{kg\,O_2}{kg\,cb}$	$\frac{kg\,aer}{kg\,cb}$	$\frac{m_N^3\,O_2}{kg\,cb}$	$\frac{m_N^3\,aer}{kg\,cb}$
Acetilenă C_2H_2	2,50	11,9	3,08	13,3	2,28	10,8
Benzen C_6H_6	7,50	35,7	3,08	13,3	2,28	10,8
Butan C_4H_{10}	6,50	31,0	3,59	15,5	2,65	12,6
Carbon C	–	–	2,67	11,5	1,97	9,39
Cărbune (valori medii)	–	–	2,27	9,8	1,68	7,96
Etan C_2H_6	3,50	16,7	3,73	16,1	2,76	13,1
Hidrogen H_2	0,50	2,38	8,0	34,5	5,92	28,2
Hidrogen sulfurat H_2S	1,50	7,15	1,41	6,08	1,04	4,97
Metan CH_4	2,00	9,52	4,00	17,16	2,96	14,1
Monoxid de carbon CO	0,50	2,38	0,57	2,46	0,422	2,01
Naftalen $C_{10}H_8$	–	–	3,0	12,9	2,22	10,6

Tab. 4.2. – continuare

Combustibilul		$\frac{m_N^3\,O_2}{m_N^3\,cb}$	$\frac{m_N^3\,aer}{m_N^3\,cb}$	$\frac{kg\,O_2}{kg\,cb}$	$\frac{kg\,aer}{kg\,cb}$	$\frac{m_N^3\,O_2}{kg\,cb}$	$\frac{m_N^3\,aer}{kg\,cb}$
Octan	C_8H_{18}	–	–	3,51	15,1	2,6	12,4
Propan	C_3H_8	5,0	23,8	3,64	15,7	2,69	12,8
Propilenă	C_3H_6	4,5	21,4	3,43	14,8	2,54	12,1
Sulf	S	–	–	1,0	4,31	0,74	3,52

Chiar la proporții stoechiometrice, căldura utilă este diminuată de prezența azotului din aer, care „absoarbe" o parte din această căldură. De aceea, combustia cu aer îmbogățit în oxigen (numită şi oxi-combustie) este una din tehnicile utilizate pentru a creşte temperatura gazelor de ardere.

Pentru a ilustra impactul deficitului sau excesului de aer asupra căldurii utile, Fig. 4.2., (adaptată după [31]), prezintă variația acesteia cu variația procentului de aer în raport cu proporția stoechiometrică. Explicația faptului că, odată cu creşterea temperaturii gazelor de ardere, căldura utilă scade, se explică prin aceea că la temperaturi înalte îşi face apariția fenomenul de disociere, care consumă o parte din căldura disponibilă.

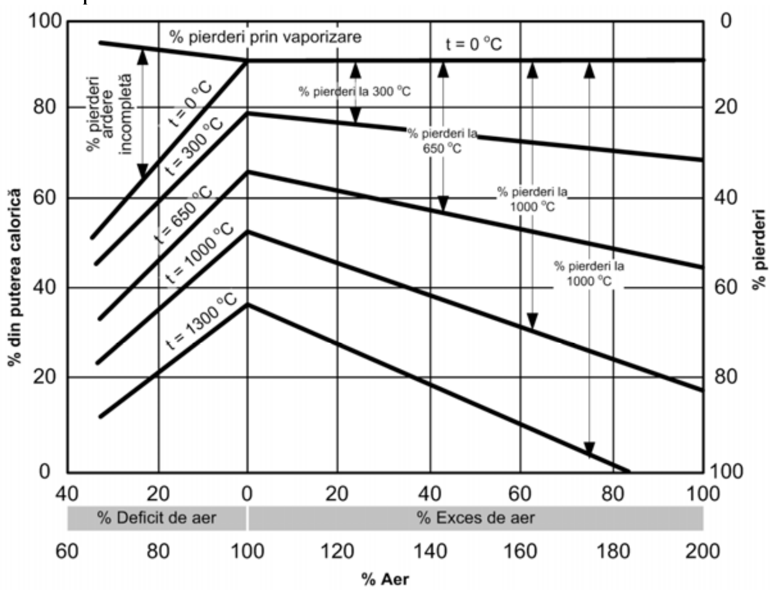


Fig. 4.2. Pierderi procentuale din căldura utilă la arderea cu deficit și cu exces de aer

Amestecurile non-stoechiometrice se împart în *amestecuri cu exces de aer* sau *sărace* ($\phi < 1$) şi *amestecuri cu deficit de aer*, sau *bogate*[4] ($\phi > 1$).

a. amestecuri cu exces de aer (sărace)

Aceste amestecuri sunt caracterizate prin $\varepsilon > 1$, RCA < 1, sau $\phi < 1$. Datorită excesului de aer, în gazele de ardere se va afla oxigen. Ecuația generală de ardere a unei hidrocarburi (4.110) se scrie în acest caz:

$$\begin{aligned} & C_mH_n + \frac{\left(m+\frac{n}{4}\right)}{\phi}\left(O_2 + \frac{0,79}{0,21}N_2\right) \rightarrow \\ & \rightarrow m\,CO_2 + \frac{n}{2}H_2O + \left(m+\frac{n}{4}\right)\frac{1-\phi}{\phi}O_2 + \frac{\left(m+\frac{n}{4}\right)}{\phi}\cdot\frac{0,79}{0,21}N_2 \end{aligned} \quad (4.126)$$

Pentru cazul particular exemplificat (arderea metanului), ecuația de mai sus se scrie:

$$CH_4 + \frac{2}{\phi}\left(O_2 + 3,76N_2\right) \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2\frac{1-\phi}{\phi}O_2 + \frac{7,52}{\phi}N_2 \quad (4.127)$$

b. amestecuri cu deficit de aer (bogate)

Caracteristicile amestecurilor cu deficit de aer sunt $\varepsilon < 1$, RCA > 1, sau $\phi > 1$. Datorită deficitului de aer, în gazele de ardere se vor găsi produşi ai arderii incomplete. Ecuația generală de ardere a unei hidrocarburi (4.110) devine:

$$\begin{aligned} & C_mH_n + \frac{\left(m+\frac{n}{4}\right)}{\phi}\left(O_2 + \frac{0,79}{0,21}N_2\right) \rightarrow \\ & \rightarrow a\,CO_2 + b\,CO + c\,H_2O + d\,H_2 + \frac{\left(m+\frac{n}{4}\right)}{\phi}\cdot\frac{0,79}{0,21}N_2 \end{aligned} \quad (4.128)$$

[4] Termenii "sărac" sau "bogat" sunt formulări prescurtate pentru "sărac în combustibil", respectiv "bogat în combustibil" .

unde *a*, *b*, *c*, şi *d* sunt coeficienţi ce trebuie determinaţi. Deoarece sunt mai multe necunoscute decât ecuaţii, aceşti coeficienţi se determină pe baza calculelor de echilibru al reacţiilor chimice.

Considerăm din nou exemplul arderii metanului. Pentru a se elimina inconvenientul numărului mare de necunoscute, se face ipoteza combinării preferenţiale a hidrogenului cu oxigenul. Astfel, carbonul rămâne în deficit de oxigen şi atunci arderea acestuia se opreşte la stadiul de monoxid de carbon. În realitate, disocierea moleculelor de apă rezultate din arderea hidrogenului produce molecule de oxigen care se combină cu carbonul sau cu monoxidul de carbon, rezultând atât CO, cât şi CO_2. Ecuaţia de ardere a metanului se scrie:

$$\begin{aligned} & CH_4 + \frac{2}{\phi}\left(O_2 + 3{,}76N_2\right) \rightarrow \\ & \rightarrow \frac{4-3\phi}{\phi} CO_2 + 2H_2O + 4\frac{\phi-1}{\phi} CO + \frac{7{,}52}{\phi} N_2 \end{aligned} \tag{4.129}$$

Se observă că ecuaţia (4.129) este valabilă doar pentru $\phi < 4/3$, altfel cantitatea de CO_2 devine negativă. Pentru $\phi > 4/3$ (amestecuri cu mare deficit de oxigen), în produşii de ardere apare carbonul liber (sub formă de funingine), iar dioxidul de carbon nu se mai formează:

$$\begin{aligned} & CH_4 + \frac{2}{\phi}\left(O_2 + 3{,}76N_2\right) \rightarrow \\ & \rightarrow 2H_2O + \left(\frac{4}{\phi} - 2\right) CO + \left(3 - \frac{4}{\phi}\right) C + \frac{7{,}52}{\phi} N_2 \end{aligned} \tag{4.130}$$

În instalaţiile de ardere reale, se poate produce CO chiar şi la exces de aer, atunci când fie amestecarea dintre aer şi combustibil este slabă, apărând zone cu deficit local de aer, fie când flacăra spală suprafeţe reci şi astfel reacţia de oxidare se opreşte la stadii intermediare.

CAPITOLUL 5.

ELEMENTE DE CINETICĂ CHIMICĂ

5.1. INTRODUCERE

Termenul „cinetică[1]” este utilizat în științele naturii pentru a desemna dependența de timp a unui fenomen. Cinetica chimică este o ramură a chimiei care studiază modificarea în timp a concentrațiilor participanților la reacție. Cu alte cuvinte, această ramură a chimiei studiază viteza de desfăşurare a unei reacții chimice şi factorii care influențează această viteză. Obiectul său de studiu îl constituie procesele chimice de transformare a reactanților în produşi, ținând cont de faptul că aceste procese decurg în timp, fiind rezultatul unor mecanisme specifice. Scopul urmărit este acela de a cunoaşte în profunzime aceste mecanisme, astfel încât să putem prezice şi controla viteza de reacție.

Drept urmare, putem afirma că cinetica chimică studiază:

– reacția, viteza de reacție, modificarea acesteia, relația dintre viteza de reacție şi concentrația reactanților;
– influența diverşilor parametri cum ar fi temperatura, presiunea, starea de agregare a reactanților şi produşilor;
– metodele şi tehnicile de control al reacției (de exemplu cataliza);
– mecanismul reacției: care sunt etapele şi compuşii intermediari, pe ce căi (drumuri) are loc transformarea reactanților în produşi, ce factori influențează compoziția produşilor.

Cinetica chimică vine să completeze Principiul II al termodinamicii prin aceea că introduce factorul timp în desfăşurarea proceselor. Termodinamica, prin Principiul II, ne spune ce direcție va lua o reacție chimică atunci când sunt întrunite anumite condiții de presiune şi temperatură, iar cinetica ne permite să prevedem viteza de desfăşurare a reacției, deci durata acesteia până ce se atinge echilibrul. Principiul II ne dă săgeata timpului, iar cinetica chimică ne dă chiar timpul din punct de vedere cantitativ.

O reacție chimică are loc atunci când moleculele de specii diferite se ciocnesc. În urma unora dintre aceste ciocniri se formează noi molecule: moleculele reactanților se ”sparg” în atomi sau radicali, care se unesc apoi cu alți atomi sau radicali, formând noi molecule (produşi). Pentru ca „spargerea” să poată avea loc, moleculele trebuie să aibă suficientă energie cinetică. Această energie se numeşte *energie de activare*. Prin spargerea moleculelor de reactanți, se eliberează energia de legătură, care este diferită de energia ce se consumă pentru formarea noilor legături ale moleculelor de produşi, ceea ce explică efectul termic al reacției chimice.

Reacțiile chimice pe care le scriem sunt ecuații globale, care maschează

[1] Din gr. *kinetos* = mişcare, deci evoluție.

mecanismele proceselor chimice reale. Spre exemplu, reacția de ardere a metanului:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \tag{5.1}$$

este doar rezultatul final al unui şir de *reacții elementare*, în care molecula de metan se sparge parțial prin ruperea unei singure sau a mai multor legături carbon-hidrogen. Se pot scrie astfel trei ecuații pentru reacțiile elementare de rupere a unei singure legături:

$$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$$
$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$$
$$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$$

Reacțiile elementare de mai sus se explică prin aceea că interacțiunile prin ciocnire între molecule nu au întotdeauna suficientă energie pentru a realiza ruperea tuturor celor 4 legături, ci doar a trei, două sau una. Astfel, procesul real este format din sute de mii de reacții elementare, în urma cărora se formează o multitudine de specii.

5.2. VITEZA REACŢIEI

În timpul reacției, unele specii (reactanții) dispar, în timp ce altele apar (produşii). Aceasta înseamnă că, pentru o specie dată, concentrația acesteia variază încontinuu: scade, dacă este vorba de un reactant, respectiv creşte, dacă este vorba de un produs. Viteza de desfăşurare a unei reacții chimice reprezintă deci modificarea în timp a concentrației unei specii.

Fie, spre exemplu, reacția bimoleculară:

$$A + B \rightarrow C + D \tag{5.2}$$

Conform ecuației (5.2), o moleculă din reactantul (specia) *A* reacționează cu o moleculă din reactantul (specia) *B*, rezultând câte o moleculă din speciile (produşii) *C* şi *D*. De fapt, mecanismul este mult mai complicat decât apare din scrierea reacției de mai sus. Prin ciocnirea moleculelor din speciile *A* şi *B*, rezultă un aşa-numit *complex activat* AB* care apoi se poate comporta în două feluri: fie formează produşii *C* şi *D*, fie revine în starea inițială (*A* şi *B*). Odată însă ce începe formarea de produşi, concentrațiile (notate mai departe între paranteze pătrate) se

modifică în timp, astfel încât se poate defini *viteza de reacție V* ca:

$$V = \frac{d[\ ]}{d\tau} \quad \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\,\text{s}}\right] \tag{5.3}$$

Viteza reacției nu este constantă, ci se modifică în timp, datorită modului neliniar de variație a concentrației. Vitezele de reacție ale reactanților sunt negative, deoarece concentrațiile acestora scad, iar cele ale produşilor sunt pozitive, deoarece concentrațiile acestora cresc. Astfel putem scrie:

$$V = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d[B]}{d\tau} = \frac{d[C]}{d\tau} = \frac{d[D]}{d\tau} \tag{5.4}$$

In reacția (5.2) coeficienții stoechiometrici sunt unitari. Expresiile vitezei reacției se modifică dacă coeficienții stoechiometrici sunt diferiți de 1. Fie reacția:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D \tag{5.5}$$

cu ν_A, ν_B, ν_C şi ν_D diferiți de 1. Datorită coeficienților stoechiometrici, viteza reacției în raport cu fiecare specie va fi diferită. Pentru a obține o viteză unică în raport cu toți participanții la reacție, procedăm astfel: împărțim ecuația (5.5) prin ν_A şi obținem:

$$A + \frac{\nu_B}{\nu_A} B \rightarrow \frac{\nu_C}{\nu_A} C + \frac{\nu_D}{\nu_A} D \tag{5.6}$$

Mai departe, raționăm după cum urmează:

– în mărime absolută, viteza de variație a concentrației reactantului *B* este de $\frac{\nu_B}{\nu_A}$ ori mai mare decât cea a lui *A*:

$$\frac{d[B]}{d\tau} = \frac{\nu_B}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau} = \frac{1}{\nu_B}\frac{d[B]}{d\tau} \tag{5.7}$$

– viteza de variație a concentrației produsului C este de $\frac{\nu_C}{\nu_A}$ ori mai mare decât cea a lui A:

$$\frac{d[C]}{d\tau}=\frac{\nu_C}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau}=\frac{1}{\nu_C}\frac{d[C]}{d\tau} \tag{5.8}$$

– în mod similar, pentru produsul D:

$$\frac{d[D]}{d\tau}=\frac{\nu_D}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau}=\frac{1}{\nu_D}\frac{d[D]}{d\tau} \tag{5.9}$$

Din ecuațiile (5.7), (5.8) şi (5.9) rezultă deci că viteza reacției se scrie în acest caz:

$$V=\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{d\tau}=\frac{1}{\nu_B}\frac{d[B]}{d\tau}=\frac{1}{\nu_C}\frac{d[C]}{d\tau}=\frac{1}{\nu_D}\frac{d[D]}{d\tau} \tag{5.10}$$

unde, pentru a se obține peste tot o valoare pozitivă, valorile coeficienților stoechiometrici ai reactanților se iau negative.

5.3. LEGEA ACŢIUNII MASELOR ŞI VITEZA REACŢIEI CHIMICE

Reacțiile chimice sunt reversibile, în sensul că ele pot avea loc în ambele sensuri, şi în realitate chiar aşa se întâmplă: o reacție tip (5.2) are loc simultan de la dreapta la stânga **şi** de la stânga la dreapta. Reactanții A şi B dau produşii C şi D, dar şi aceştia din urmă reacționează, dând produşii A şi B. Vom scrie atunci:

$$\nu_A A+\nu_B B \rightleftarrows \nu_C C+\nu_D D \tag{5.11}$$

Pentru reacția directă (de la stânga la dreapta), viteza reacției este rezultatul ciocnirilor „reuşite” adică acele ciocniri dintre moleculele de speciile A şi B, care au drept consecință formarea compuşilor C şi D. Aceste ciocniri se mai numesc şi *eficace*. Doar o anumită proporție din numărul total de ciocniri reprezintă ciocnirile

eficace, motiv pentru care marea majoritate a reacțiilor chimice nu se declanşează spontan şi nu decurg cu viteză foarte mare. Un calcul simplu ne arată că viteza de reacție este proporțională cu produsul dintre numărul de molecule ale substanței *A* şi cel al substanței *B*. Cum aceste numere sunt proporționale cu concentrațiile celor două substanțe, atunci putem scrie următoarea relație pentru viteza reacției directe:

$$V_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \left[A\right]^{\nu_A} \left[B\right]^{\nu_B} \qquad (5.12)$$

unde $k_{\rightarrow}$ se numeşte *constanta de viteză*, sau *viteza specifică* şi depinde în principal de temperatură şi de substanțele implicate. Constanta de viteză se determină experimental.

În cazul reacției inverse (de la dreapta la stânga), moleculele produşilor *C* şi *D* se ciocnesc, unele desfăcându-se în moleculele inițiale (ale reactanților *A* şi *B*). Pe baza unui raționament similar, vom scrie expresia vitezei reacției inverse ca fiind proporțională cu concentrațiile produşilor:

$$V_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \left[C\right]^{\nu_C} \left[D\right]^{\nu_D} \qquad (5.13)$$

Constanta de viteză *k* depinde de temperatură, respectând **legea lui Arrhenius**:

$$k\left(T\right) = A_k\, e^{-\frac{E_a}{\mathscr{R} T}} \qquad (5.14)$$

unde A_k este un coeficient şi E_a este energia de activare, ambele determinate experimental, iar $\mathscr{R}$ este constanta universală a gazelor perfecte.

Cât timp reacția evoluează (avansează), cele două viteze sunt diferite: viteza reacției directe este mai mare decât cea a reacției inverse şi predomină generarea de produşi (ale căror concentrații cresc), în timp ce reactanții se consumă, concentrațiile acestora scăzând. Se atinge însă un stadiu al reacției în care cele două fenomene contradictorii se contrabalansează: consumul de reactanți devine egal cu generarea de produşi. Se spune că reacția a ajuns la **echilibru**. La echilibru, cele două viteze de reacție sunt egale:

$$V_{\rightarrow} = V_{\leftarrow} \quad \Rightarrow \quad k_{\rightarrow} \left[A\right]^{\nu_A} \left[B\right]^{\nu_B} = k_{\leftarrow} \left[C\right]^{\nu_C} \left[D\right]^{\nu_D} \qquad (5.15)$$

Se introduce *constanta de echilibru K* a reacției, ca raport dintre constantele de viteză:

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^{\nu_C}[D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B}} \tag{5.16}$$

Ecuația (5.16) reprezintă **legea acțiunii maselor**, al cărei enunț este următorul:

> Pentru o reacție la echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor produşilor de reacție şi produsul concentrațiilor reactanților este o constantă

Constanta de echilibru depinde de temperatură şi de presiune.

Dacă reacția are loc în fază gazoasă, atunci expresia constantei de echilibru devine:

$$K = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \cdot \left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B} = \frac{n_C^{\nu_C} n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B}} \cdot \left(\frac{\frac{p}{p_{ref}}}{n}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B} \tag{5.17}$$

unde:

y_i – fracțiile molare ale speciilor în raport cu amestecul la echilibru;

n_i – numărul de kilomoli al speciei *i*:

$$n = n_A + n_B + n_C + n_D \tag{5.18}$$

p – presiunea la care are loc reacția;

p_{ref} – presiunea de referință

Următorul exemplu este edificator. Fie ecuația de ardere a monoxidului de carbon:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \tag{5.19}$$

Ecuația de mai sus este pentru cazul ideal al transformării complete a reactanților în produsul reacției. În realitate, reacția se oprește într-un stadiu intermediar, în care produșii sunt CO_2, CO și O_2. Scriem reacția, presupunând în plus că arderea are loc în prezența aerului, și nu cu oxigen pur:

$$CO + \frac{1}{2}\left(O_2 + 3,76N_2\right) \rightarrow aCO + \frac{a}{2}O_2 + \left(1-a\right)CO_2 + \frac{3,76}{2}N_2 \tag{5.20}$$

sau:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 + 1,88N_2 \rightarrow aCO + \frac{a}{2}O_2 + \left(1-a\right)CO_2 + 1,88N_2 \tag{5.21}$$

În ecuația (5.21), *a* reprezintă numărul de kilomoli de monoxid de carbon prezenți în produșii de ardere. Numărul total *n* de kilomoli de produși de reacție este:

$$n = a + \frac{a}{2} + \left(1-a\right) + 1,88 = \frac{5,76 + a}{2} \tag{5.22}$$

În momentul în care se stabilește echilibrul, dioxidul de carbon este în echilibru cu oxigenul și monoxidul de carbon:

$$CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2 \tag{5.23}$$

și atunci cu numerele de kilomoli din reacția globală (5.21) și cu coeficienții stoechiometrici din ecuația (5.23), constanta de echilibru a reacției de ardere se calculează aplicând ecuația (5.17):

$$K = \frac{n_{CO}^{\nu_{CO}} n_{O_2}^{\nu_{O_2}}}{n_{CO_2}^{\nu_{CO_2}}} \cdot \left(\frac{\frac{p}{p_{ref}}}{n} \right)^{\nu_{CO} + \nu_{O_2} - \nu_{CO_2}} = \frac{a \left(\frac{a}{2} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 - a} \cdot \left(\frac{\frac{p}{p_{ref}}}{\frac{5,76 + a}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.24}$$

Din ecuația (5.24) se poate determina numărul de kilomoli *a* şi deci proporțiile substanțelor care corespund echilibrului reacției, dacă se cunoaşte valoarea constantei de echilibru. Pentru aceasta, s-au întocmit tabele cu logaritmii constantei K pentru diverse temperaturi (vezi Tab. 5.1.).

Constanta de echilibru se mai poate calcula funcție de temperatură, utilizând ecuații empirice. Tabelul 5.2., adaptat după [5], prezintă datele privitoare la cele mai des întâlnite reacții în domeniul arderii. În tabel sunt cuprinse ecuațiile empirice pentru constanta de viteză *k* şi pentru constanta de echilibru *K*, precum şi valorile pentru ΔH_{298} şi pentru $\Delta S_{298.}$

Tab. 5.1. Logaritmii naturali ai constantei de echilibru la presiunea de 1 MPa (după [38])

Temp. K	$H_2 \rightleftarrows 2H$	$O_2 \rightleftarrows 2O$	$N_2 \rightleftarrows 2N$	$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$	$2H_2O \rightleftarrows H_2 + 2OH$	$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$	$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$
500	–92.827	– 105.630	– 213.372	– 105.382	– 120.562	– 115.232	– 40.590
1000	– 39.803	– 45.150	– 99.127	– 46.326	– 52.068	– 47.058	– 18.776
1200	– 30.874	– 35.005	– 80.011	– 36.364	– 40.566	– 35.742	– 15.138
1400	– 24.463	– 27.742	– 66.329	– 29.218	– 32.198	– 27.684	– 12.540
1600	– 19.637	– 22.285	– 56.055	– 23.842	– 26.132	– 21.660	– 10.588
1800	– 15.866	– 18.030	– 48.051	– 19.652	– 21.314	– 16.994	– 9.072
2000	– 12.840	– 14.622	– 41.645	– 16.290	– 17.456	– 13.270	– 7.862
2200	– 10.353	– 11.827	– 36.391	– 13.536	– 14.296	– 10.240	– 6.866
2400	– 8.276	– 9.497	– 32.011	– 11.238	– 11.664	– 7.720	– 6.038
2600	– 6.517	– 7.521	– 28.304	– 9.296	– 9.438	– 5.602	– 5.342
2800	– 5.002	– 5.826	– 25.117	– 7.624	– 7.526	– 3.788	– 4.742
3000	– 3.685	– 4.357	– 22.359	– 6.172	– 5.874	– 2.222	– 4.228
3200	– 2.534	– 3.072	– 19.937	– 4.902	– 4.424	– 0.858	– 3.776
3400	– 1.516	– 1.935	– 17.800	– 3.782	– 3.152	0.338	– 3.380
3600	– 0.609	– 0.926	– 15.898	– 2.784	– 2.176	1.402	– 3.026
3800	0.202	– 0.019	– 14.199	– 1.890	– 1.002	2.352	– 2.712
4000	0.934	0.796	– 12.660	– 1.084	– 0.088	3.198	– 2.432
4500	2.486	2.513	– 9.414	0.624	1.840	4.980	– 1.842
5000	3.725	3.895	– 6.807	1.992	3.378	6.394	– 1.372
5500	4.743	5.023	– 4.666	3.120	4.636	7.542	– 0.994
6000	5.590	5.963	– 2.865	4.064	5.686	8.490	– 0.682

Tab. 5.2. Reacții frecvent întâlnite în domeniul arderii

Reacția	k $\left[\frac{cm^3}{molecule \cdot s}\right]$	Interval de tempe-ratură [K]	K (T = 300...5000 K)	ΔH_{298} $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	ΔS_{298} $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
REACȚII BIMOLECULARE					
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$6,34 \cdot 10^{-12} \cdot exp(-400/T) +$ $+1,46 \cdot 10^{-9} \cdot exp(-9650/T)$	298...3300	$1,87 \cdot T^{0,023} \cdot exp(-694/T)$	5,90	6,69
$O + OH \rightarrow O_2 + H$	$2,0 \cdot 10^{-10} \cdot T^{-0,352} \cdot exp(113/T)$	250...3000	$3,48 \cdot 10^{-3} \cdot T^{0,367} \cdot exp(8390/T)$	–68,29	–25,04
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	$3,0 \cdot 10^{-10} \cdot exp(-38400/T)$	1700...4000	$1,93 \cdot T^{0,093} \cdot exp(-37700/T)$	313,8	11,2
$O + NO \rightarrow O_2 + N$	$1,14 \cdot 10^{-15} \cdot T^{1,13} \cdot exp(-19200/T)$	1500...5000	$8,13 \cdot 10^{-2} \cdot T^{0,117} \cdot exp(-15950/T)$	133,2	–13,37
$O + N_2O \rightarrow 2NO$	$1,5 \cdot 10^{-10} \cdot exp(-13930/T)$	1000...4000	$5,9 \cdot 10^{4} \cdot T^{-0,883} \cdot exp(17790/T)$	–150,6	40,4
$O + N_2O \rightarrow O_2 + N_2$	$6,1 \cdot 10^{-12} \cdot exp(-8020/T)$	1000...2500	$2,48 \cdot 10^{3} \cdot T^{-0,865} \cdot exp(39540/T)$	–331,2	15,7
$O + NH_3 \rightarrow OH + NH_2$	$2,7 \cdot 10^{-17} \cdot T^{1,85} \cdot exp(-3250/T)$	300...2000	$6,47 \cdot 10^{2} \cdot T^{-0,446} \cdot exp(-3120/T)$	23,4	24,7
$O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	$7,3 \cdot 10^{-19} \cdot T^{2,5} \cdot exp(-3310/T)$	400...2500	$9,5 \cdot 10^{2} \cdot T^{-0,345} \cdot exp(-1510/T)$	9,25	30,58
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$3,43 \cdot 10^{-10} \cdot T^{-0,097} \cdot exp(-7560/T)$	8000...3500	$2,88 \cdot 10^{2} \cdot T^{-0,367} \cdot exp(-8390/T)$	68,29	25,04
$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$7,5 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1,6} \cdot exp(-9030/T)$	800...2500	$15,9 \cdot T^{1,52} \cdot exp(-7510/T)$	60,96	10,9
$H + NO \rightarrow OH + N$	$3,6 \cdot 10^{-10} \cdot exp(-24910/T)$	1500...4500	$23,4 \cdot T^{-0,250} \cdot exp(-24340/T)$	201,6	11,67
$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$	$4,2 \cdot 10^{-10} \cdot exp(-340/T)$	230...800	$2,4 \cdot 10^{4} \cdot T^{-0,751} \cdot exp(14570/T)$	–123,7	39,9
$H + CO_2 \rightarrow OH + CO$	$4,6 \cdot 10^{-10} \cdot exp(-13915/T)$	1000...3000	$2,12 \cdot 10^{6} \cdot T^{-1,163} \cdot exp(-12760/T)$	102,2	52,9
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$3,6 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1,52} \cdot exp(-1740/T)$	250...2500	$6,29 \cdot 10^{-2} \cdot T^{0,161} \cdot exp(7510/T)$	–60,94	–10,90
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$5,56 \cdot 10^{-20} \cdot T^{2,42} \cdot exp(970/T)$	250...2400	$3,36 \cdot 10^{-2} \cdot T^{0,139} \cdot exp(8200/T)$	–66,8	–17,6

Tab. 5.2. – continuare

Reacția	k $\left[\frac{cm^3}{molecule \cdot s}\right]$	Interval de temperatură [K]	K (T = 300...5000 K)	ΔH_{298} $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	ΔS_{298} $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$9,7 \cdot 10^{-15} \cdot T^{1,01} \cdot exp(-3120/T)$	280...5000	$11,8 \cdot T^{-0,117} \cdot exp(15950/T)$	–133	13,37
$N + OH \rightarrow NO + H$	$1,8 \cdot 10^{-10} \cdot T^{-0,2}$	100...2500	$4,28 \cdot 10^{-2} \cdot T^{0,250} \cdot exp(25340/T)$	–201,6	–11,7
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	210...3700	$0,517 \cdot T^{-0,088} \cdot exp(37000/T)$	–313,8	–11,3
REACȚII DE COMBINARE					
$O + NO \rightarrow NO_2$	$9,2 \cdot 10^{-28} \cdot T^{-1.6}$ $\left[\frac{cm^6}{molecule^2 \cdot s}\right]$	200...2200	$1,28 \cdot 10^{-28} \cdot T^{0,622} \cdot exp(36930/T)$ $\left[\frac{cm^3}{molecule}\right]$	–306,4	–131,8
$H + H \rightarrow H_2$	$2,8 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0,6}$ $\left[\frac{cm^6}{molecule^2 \cdot s}\right]$	200...5000	$1,64 \cdot 10^{-24} \cdot T^{-0,151} \cdot exp(52190/T)$ $\left[\frac{cm^3}{molecule}\right]$	–435,9	–98,6
$H + OH \rightarrow H_2O$	$3,9 \cdot 10^{-25} \cdot T^{-2}$ $\left[\frac{cm^6}{molecule^2 \cdot s}\right]$	300...3000	$1,03 \cdot 10^{25} \cdot T^{0,010} \cdot exp(59700/T)$ $\left[\frac{cm^3}{molecule}\right]$	–496,9	–109,5

Tab. 5.2. – continuare

Reacția	k $\left[\frac{cm^3}{molecule \cdot s}\right]$	Interval de temperatură [K]	K (T = 300...5000 K)	ΔH_{298} $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	ΔS_{298} $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
REACȚII DE DESCOMPUNERE					
$H_2 \rightarrow H + H$	$1{,}5 \cdot 10^{-9} \cdot exp(-48350/T)$	2500...8000	$6{,}09 \cdot 10^{23} \cdot T^{0{,}151} \cdot exp(-52190/T)$ $\left[\frac{molecule}{cm^3}\right]$	435,9	98,6
$H_2O \rightarrow H + OH$	$3{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot exp(-52900/T)$	2570...3290	$9{,}7 \cdot 10^{24} \cdot T^{-0{,}010} \cdot exp(-59700/T)$ $\left[\frac{molecule}{cm^3}\right]$	496,9	109,5

CAPITOLUL 6.

ARDEREA CU DISOCIERE

6.1. INTRODUCERE

Arderea este un proces puternic exoterm, motiv pentru care temperatura produşilor de ardere atinge valori foarte ridicate. La aceste temperaturi intervine un proces altfel prea puţin prezent sau neglijabil, şi anume **disocierea**. Disocierea este descompunerea moleculelor gazoase sub acţiunea temperaturilor ridicate, rezultând noi specii (atomi, radicali sau molecule). Consecinţa imediată a disocierii este modificarea compoziţiei produşilor de ardere prin transformarea parţială în alte specii a moleculelor apărute iniţial ca rezultat al reacţiilor de oxidare. O a doua consecinţă este scăderea temperaturii gazelor de ardere, deoarece disocierea este un fenomen endoterm, care consumă o parte din căldura dezvoltată prin ardere. Astfel, temperatura teoretică de ardere (în absenţa disocierii) va fi mai mare decât cea reală, rezultată în urma disocierii.

Reacţiile de ardere conţin doar produşii iniţiali şi cei finali, fără da informaţii asupra stadiilor şi speciilor intermediare. Acestea se determină scriind reacţiile de disociere. Pentru a se putea determina gradul de disociere, trebuie să se determine constantele de echilibru ale reacţiilor de disociere.

6.2. TEMPERATURA ADIABATICĂ DE ARDERE

Temperatura adiabatică de ardere (numită şi *temperatura adiabatică a flăcării*) este temperatura produşilor de ardere în condiţiile în care aceştia nu participă la un schimb de lucru mecanic, iar schimbul de căldură cu exteriorul al incintei de ardere, este împiedicat. La arderea în condiţii stoechiometrice şi fără disociere, temperatura adiabatică de ardere este maximă.

Temperatura adiabatică de ardere va fi mai mică în următoarele situaţii:

a) la arderea incompletă (cu amestec combustibil bogat), deoarece rămâne energie chimică nevalorificată;
b) la arderea completă (amestec stoechiometric) cu disociere;
c) la arderea completă fără disociere, dar cu coeficient de exces de aer supraunitar (amestec combustibil sărac).

Temperatura adiabatică de ardere se calculează împărţind procesul în două etape (vezi şi Fig. 6.1.):

1. **procesul 1 → i** la presiune şi temperatură constante (deobicei p = 0,1 MPa şi t = 25°C), în care, pentru menţinerea temperaturii la o valoare constantă, se extrage din sistem căldura de reacţie Q_r:

$$\Delta h_{1\to i} = h_i - h_1 = -|q_r| \tag{6.1}$$

2. **procesul i → 2** la presiune constantă, în care produşilor de reacţie li se restituie căldura de reacţie q_r:

$$\Delta h_{i\to 2} = h_2 - h_i = q_r \tag{6.2}$$

Această împărţire este justificată de faptul că $dh = 0$, deoarece $\delta q = 0$ şi $\delta l = 0$, conform ipotezelor care stau la baza definiţiei temperaturii adiabatice de ardere. Rezultă că $\Delta h = 0$ şi deci $\Delta h = \Delta h_{1\to i} + \Delta h_{i\to 2} = 0$.

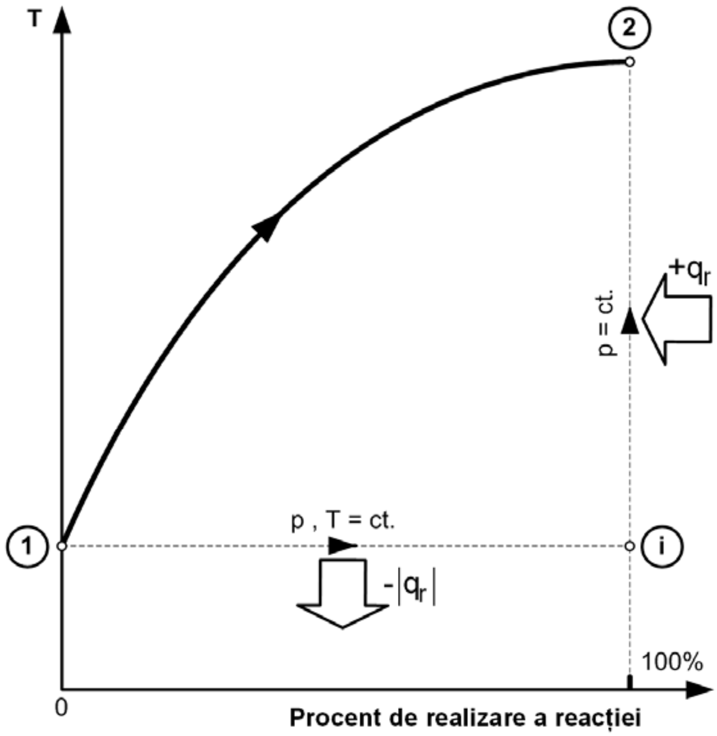


Fig. 6.1. Etapele procesului de calcul al temperaturii adiabatice de ardere

Cum $T_i = T_1$ deoarece procesul 1 → i este izoterm, ţinând cont de ecuaţia (6.2), putem scrie:

$$\int_{T_i=T_1}^{T_2} c_p(T)\,dT = q_r \qquad (6.3)$$

Temperatura T_2 din ecuația (6.3) este tocmai temperatura adiabatică de ardere şi deci, rezolvând această ecuație cu privire la necunoscuta T_2, vom obține temperatura adiabatică de ardere (evident, trebuie cunoscută legea de variație cu temperatura a căldurii specifice izobare).

În realitate, dacă T_2 este foarte ridicată, atunci intervine disocierea produşilor de ardere (care consumă căldură), astfel încât trebuie adăugate ecuații de bilanț termic şi masic cu referire la speciile care apar, pentru a determina temperatura adiabatică de ardere după disociere (T_2^d). Aceste calcule se fac pentru o celulă fictivă de disociere în care au loc reacțiile de disociere a produşilor de ardere.

6.3. CALCULUL GRADULUI DE DISOCIERE

La sfârşitul arderii, amestecul de gaze reprezentând produşii de ardere se află într-o stare de echilibru dinamic: viteza de creare a moleculelor de produşi este egală cu viteza de distrugere a acestora prin disociere. Fie, spre exemplu, reacția de ardere a carbonului:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (6.4)$$

Reacția de mai sus nu se opreşte la stadiul de formare a dioxidului de carbon: datorită temperaturii ridicate, dioxidul de carbon disociază în monoxid de carbon şi oxigen:

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \qquad (6.5)$$

La echilibru, doar „a" kilomoli de CO_2 au disociat, restul rămânând ca atare. Coeficientul *a* se numeşte *grad de disociere* sau *variabila de progres a reacției*. Scriem bilanțul reacției (6.5) pentru starea inițială şi în urma modificării numărului de kilomoli:

	$2CO_2$	$\rightleftarrows$	$2CO$	+	O_2
Starea inițială	1		0		0
Se modifică	–2a		+2a		+a
La echilibru	1 – 2a		2a		a

Atunci, reacția globală poate fi scrisă:

$$C + O_2 \rightarrow (1-2a)CO_2 + 2aCO + aO_2 \tag{6.6}$$

Calculul se face pe o celulă de disociere fictivă, conform Fig. 6.2.

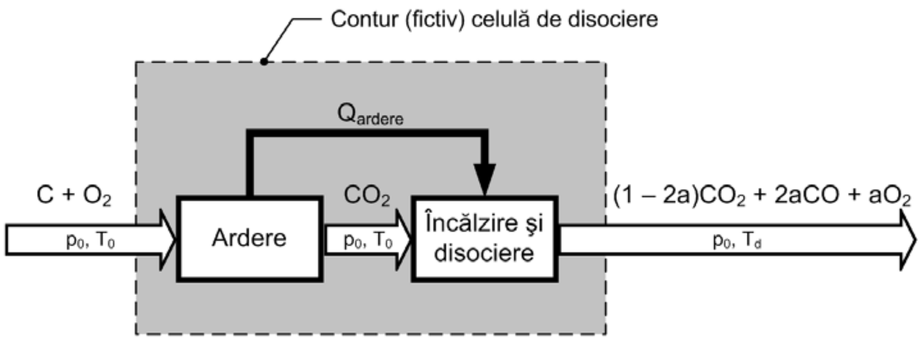


Fig. 6.2. Schema celulei de disociere pentru reacția de disociere a CO_2

Observație

Ecuația (6.6) poate fi obținută şi astfel:

– se scrie ecuația reacției de ardere:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

– se amplifică ecuația de disociere (6.5) cu *a*:

$$2aCO_2 \rightleftarrows 2aCO + aO_2$$

– se adună cele două ecuații reținându-se în membrul drept reactanții inițiali şi se obține:

$$C + O_2 \rightarrow (1-2a)CO_2 + 2aCO + aO_2$$

Având la dispoziție ecuația globală (cu disociere), se calculează întâi numărul total de kilomoli la echilibru:

$$n = (1-2a) + 2a + a = 1 + a \tag{6.7}$$

şi fracțiile molare la echilibru pentru speciile rezultate:

$$y_{CO_2} = \frac{1-2a}{1+a} \tag{6.8}$$

$$y_{CO} = \frac{2a}{1+a} \tag{6.9}$$

$$y_{O_2} = \frac{a}{1+a} \tag{6.10}$$

Aplicând acum ecuației de disociere (6.5) legea acțiunii maselor:

$$K = \frac{(y_{CO})^2 y_{O_2}}{(y_{CO_2})^2}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{2+1-2} = \frac{\left(\frac{2a}{1+a}\right)^2 \cdot \frac{a}{1+a}}{\left(\frac{1-2a}{1+a}\right)^2} \cdot \frac{p}{p_0} \tag{6.11}$$

şi cunoscând valoarea constantei de echilibru la temperatura adiabatică de ardere, se poate determina gradul de disociere *a*.

Reacțiile uzuale de disociere sunt:

$$H_2 \rightleftarrows 2H \tag{6.12}$$

$$O_2 \rightleftarrows 2O \tag{6.13}$$

$$O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO \tag{6.14}$$

$$H_2 + O_2 \rightleftarrows 2OH \tag{6.15}$$

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \tag{6.16}$$

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \tag{6.17}$$

Pentru. determinarea constantei reacției de disociere se pot folosi fie tabelele în care aceasta este dată pentru fiecare reacție pentru diverse valori ale temperaturii, fie relația următoare [20]:

$$log_{10} K(T) = A_1 \, ln\left(\frac{T}{1000}\right) + \frac{A_2}{T} + A_3 + A_4 \cdot T + A_5 \cdot T^2 \tag{6.18}$$

Tabelul 6.1. cuprinde valorile coeficienților ecuației (6.18) pentru reacțiile de disociere (6.12) ... (6.17).

Tab. 6.1. Coeficienții ecuației (6.18) pentru constanta de echilibru a reacțiilor de disociere

Ecuația	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
(6.12)	0,432168	$-0{,}112464 \cdot 10^5$	2,67269	$-0{,}745744 \cdot 10^{-4}$	$0{,}242484 \cdot 10^{-8}$
(6.13)	0,310805	$-0{,}129540 \cdot 10^5$	3,21179	$-0{,}738336 \cdot 10^{-4}$	$0{,}344645 \cdot 10^{-8}$
(6.14)	– 0,142784	$-0{,}213308 \cdot 10^4$	0,853461	$0{,}355015 \cdot 10^{-4}$	$-0{,}310227 \cdot 10^{-8}$
(6.15)	0,0015079	$-0{,}470959 \cdot 10^4$	0,646096	$0{,}272805 \cdot 10^{-5}$	$-0{,}154444 \cdot 10^{-8}$
(6.16)	– 0,752364	$0{,}124210 \cdot 10^5$	– 2,60186	$0{,}259556 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}162687 \cdot 10^{-7}$
(6.17)	– 0,00415302	$0{,}148627 \cdot 10^5$	– 4,75746	$0{,}124699 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}900227 \cdot 10^{-8}$

6.4. EXEMPLU ŞI ALGORITM DE CALCUL AL ARDERII CU DISOCIERE

În acest subcapitol se prezintă algoritmul de calcul dezvoltat de autori pentru arderea cu aer îmbogățit în oxigen (oxi-combustie) în focarul unui cazan de abur cu presiune supracritică cu străbatere directă [25-29]. Algoritmul a fost dezvoltat în cadrul unui contract de consultanță cu American Air Liquide Inc., privind studiul posibilităților de introducere a oxi-combustiei la arderea gazului natural în cazanele energetice. Acelaşi algoritm, cu modificări minore, a fost aplicat pentru oxi-combustia în cazul unui turbomotor cu gaze [14-16].

6.4.1. Date iniţiale

Combustibilul ars în focarul cazanului este gaz natural cu următoarea

compoziție:

86,5% CH_4, 7,9% C_2H_6, 2,2% C_3H_8, 0,3% C_4H_{10}, 0,5% CO_2, 2,6% N_2

Comburantul este aer atmosferic sau îmbogățit cu oxigen, mergând până la 100% O_2. Temperatura de preîncălzire a aerului este T_{PH} = 317°C, iar coeficientul de exces de aer este λ = 1,07 (exces de aer de 7%).

6.4.2. Ecuaţii de ardere

Introducem notațiile următoare pentru fracțiile volumice ale componentelor combustibilului:

- (ch4): fracția volumică (molară) a metanului [m^3 CH_4 /m^3 cb]
- (c2h6) : fracția volumică (molară) a etanului [m^3 C_2H_6 /m^3 cb]
- (c3h8) : fracția volumică (molară) a propanului [m^3 C_3H_8 /m^3 cb]
- (c4h10) : fracția volumică (molară) a n-butanului [m^3 C_4H_{10} /m^3 cb]
- (co2) : fracția volumică (molară) a dioxidului de carbon [m^3 CO2 /m^3 cb]
- (n2) : fracția volumică (molară) a azotului [m^3 N_2 /m^3 cb]

Cu aceste notații, vor rezulta valorile:

(ch4) = 0,865
(c2h6) = 0,079
(c3h8) = 0,022
(c4h10) = 0,003
(co2) = 0,005
(n2) = 0,026

Se pleacă de la ecuația generală de ardere a unei hidrocarburi:

$$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)O_2 = mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O \qquad (6.19)$$

şi se particularizează după cum urmează:

metan CH_4 (m = 1, n = 4):

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad (6.20)$$

$\Rightarrow$

$$(ch4)CH_4 + (ch4)2O_2 = (ch4)CO_2 + (ch4)2H_2O \quad \left[\frac{m^3\,CH_4}{m^3\,cb}\right] \tag{6.21}$$

etan C_2H_6 (m = 2, n = 6):

$$C_2H_6 + 3{,}5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O \tag{6.22}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}&(c2h6)C_2H_6 + 3{,}5(c2h6)O_2 = 2(c2h6)CO_2 + \\ &+3(c2h6)H_2O \quad \left[\frac{m^3\,C_2H_6}{m^3\,cb}\right]\end{aligned} \tag{6.23}$$

propan C_3H_8 (m = 3, n = 8):

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O \tag{6.24}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}&(c3h8)C_3H_8 + 5(c3h8)O_2 = 3(c3h8)CO_2 + \\ &+4(c3h8)H_2O \quad \left[\frac{m^3\,C_3H_8}{m^3\,cb}\right]\end{aligned} \tag{6.25}$$

n-butan C_4H_{10} (m = 4, n = 10):

$$C_4H_{10} + 6{,}5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O \tag{6.26}$$

$$(c4h10)C_4H_{10} + 6,5(c4h10)O_2 = 4(c4h10)CO_2 + +5(c4h10)H_2O \quad \left[\frac{m^3\, C_4H_{10}}{m^3\, cb}\right] \tag{6.27}$$

6.4.3. Oxigenul minim necesar

Se adună volumele de oxigen din ecuațiile de ardere de mai sus şi rezultă:

$$V_{O_2}^{min} = 2(ch4) + 3,5(c2h6) + 5(c3h8) + 6,5(c4h10) \quad \left[\frac{m^3\, O_2}{m^3\, cb}\right] \tag{6.28}$$

Volumul minim de azot din aer:

$$V_{N_2}^{min} = 0,79 V_a^{min} = 0,79 \frac{V_{O_2}^{min}}{0.21} = 3,76 V_{O_2}^{min} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{m^3\, cb}\right] \tag{6.29}$$

unde V_a^{min} reprezintă volumul minim de aer uscat.

6.4.4. Volumul minim de aer uscat

Volumul minim de aer uscat se determină ținând cont că proporția de oxigen în aerul uscat este de 0,21.

$$V_a^{min} = \frac{V_{O_2}^{min}}{0,21} = 4.76 V_{O_2}^{min} \quad \left[\frac{m^3\, a}{m^3\, cb}\right] \tag{6.30}$$

6.4.5. Volumul minim de aer umed

Fie x_0 conținutul de umiditate al aerului de ardere. Ecuația pentru aerul umed minim necesar este:

$$V_{au}^{min} = V_a^{min}\left(1+1,61x_0\right) \quad \left[\frac{m^3\ au}{m^3\ cb}\right] \tag{6.31}$$

6.4.6. Aerul necesar arderii

$$V_{aer} = \lambda V_{au}^{min} = \lambda V_a^{min}\left(1+1,61x_0\right) \quad \left[\frac{m^3\ aer}{m^3\ cb}\right] \tag{6.32}$$

6.4.7. Bilanţul de substanţă al focarului cazanului

Figura 6.3. schematizează fluxurile de intrare şi ieşire din focar. Volumele de gaze corespunzătoare sunt explicitate în Tab. 6.2.

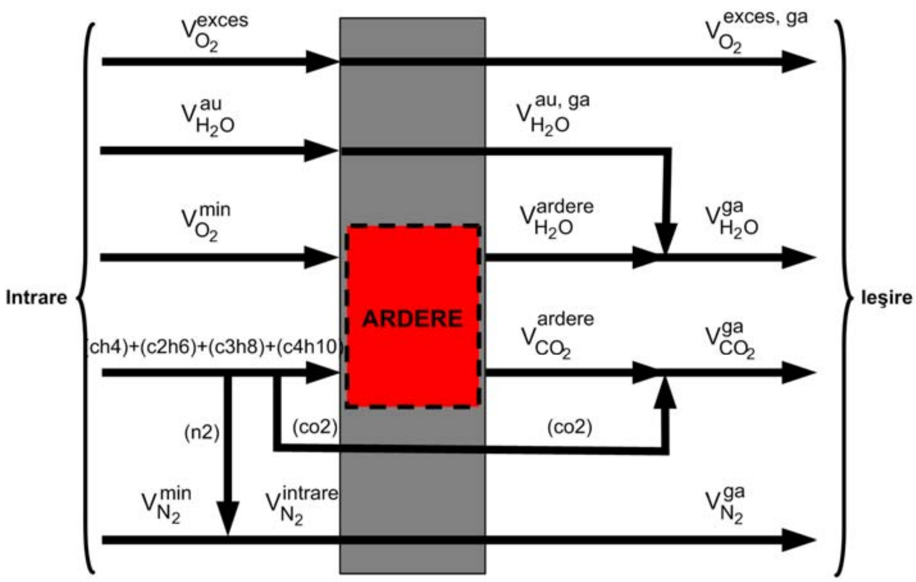


Fig. 6.3. Schema bilanţului de substanţă al focarului

Mai sus şi în cele ce urmează, pentru simplificarea scrierii, în relații am utilizat şi vom folosi prescurtările:

a - pentru aerul uscat
ga - pentru gaze de ardere
au - pentru aerul umed
aer - pentru aerul total (cu exces de aer)
ard - pentru ardere (combustie)

Tab. 6.2. Volume de reactanți şi de produşi per m³ de combustibil

INTRARE	IEŞIRE
Reactanți	**Produşi**
Combustibil: (ch4)+(c2h6)+(c3h8)+(c4h10) Volum minim de oxigen: $V_{O_2}^{min} = 2(ch4) + 3,5(c2h6) + 5(c3h8) + 6,5(c4h10)$	$V_{CO_2}^{ardere} = (ch4) + 2(c2h6) + 3(c3h8) + 4(c4h10)$ $V_{H_2O}^{ardere} = 2(ch4) + 3(c2h6) + 4(c3h8) + 5(c4h10)$
NU PARTICIPĂ ÎN REACȚIILE DE ARDERE	
$V_{O_2}^{exces} = (\lambda - 1)V_{O_2}^{min}$	$V_{O_2}^{exces,\ ga} = V_{O_2}^{exces} = (\lambda - 1)V_{O_2}^{min}$
$V_{H_2O}^{aer\ umed} = 1,61x_0\lambda V_{aer\ umed}^{min}$	$V_{H_2O}^{au,\ ga} = V_{H_2O}^{au} = 1,61x_0\lambda V_a^{min}$
(co2)	(co2)
$V_{N_2}^{intrare} = \lambda V_{N_2}^{min} + (n2)$	$V_{N_2}^{ga} = V_{N_2}^{intrare} = \lambda V_{N_2}^{min} + (n2)$

6.4.8. Volumul de gaze de ardere rezultate

Se însumează volumele de gaze care părăsesc focarul (vezi şi schema din Fig. 6.3.).

$$V_{ga} = V_{CO_2}^{ga} + V_{H_2O}^{ga} + V_{O_2}^{exces,\,ga} + V_{N_2}^{ga} \quad \left[\frac{m^3\,ga}{m^3\,cb}\right] \tag{6.33}$$

În ecuaţia de mai sus:

$$V_{CO_2}^{ga} = V_{CO_2}^{ard} + (co2) \quad \left[\frac{m^3\,CO_2}{m^3\,cb}\right] \tag{6.34}$$

$$V_{H_2O}^{ga} = V_{H_2O}^{ard} + V_{H_2O}^{au,\,ga} \quad \left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,cb}\right] \tag{6.35}$$

$$V_{O_2}^{exces,\,ga} = (\lambda - 1)\,V_{O_2}^{min} \quad \left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right] \tag{6.36}$$

$$V_{N_2}^{ga} = \lambda V_{N_2}^{min} + (n2) \quad \left[\frac{m^3\,N_2}{m^3\,cb}\right] \tag{6.37}$$

6.4.9. Temperatura adiabatică de ardere în absenţa disocierii

Schema utilizată pentru determinarea temperaturii adiabatice de ardere în absenţa disocierii este prezentată în Fig. 6.4. şi este compusă din camera de combustie CC şi două schimbătoare de căldură fictive, SC1 şi SC2. Primul schimbător de căldură este necesar pentru a „extrage” căldura de preîncălzire Q_{PI} din aerul de ardere, astfel încât acesta să intre în camera de combustie cu

temperatura de referință T_0. Căldura Q_0 degajată prin ardere în camera de combustie este extrasă, astfel încât gazele de ardere să o părăsească la temperatura T_0. Al doilea schimbător de căldură este necesar pentru a "restitui" această căldură gazelor de ardere şi a permite astfel calcularea temperaturii adiabatice de ardere T_{ga}. Semnificația lui Q_0 este cea de putere calorică inferioară şi se calculează cu relația:

$$Q_0 = (ch4)Q^v_{CH_4} + (c2h6)Q^v_{C_2H_6} + \\ + (c3h8)Q^v_{C_3H_8} + (c4h10)Q^v_{C_4H_{10}} \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,cb}\right] \tag{6.38}$$

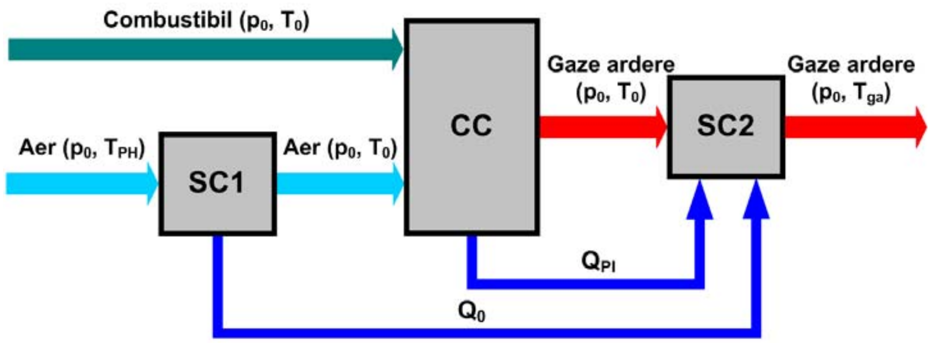


Fig. 6.4. Schema pentru calculul temperaturii adiabatice de ardere în absența disocierii

În ecuația (6.38), mărimile notate Q^v reprezintă puterile calorice inferioare ale componentelor combustibilului raportate la metrul cub şi sunt date în Tab. 6.3.

Tab. 6.3. Puteri calorice inferioare ale componentelor combustibilului

Component	Masa molară [kg/kmol]	Q_i [kJ/kg]	Q_i^v [kJ/m^3]
CH_4	16.043	50010	35795
C_2H_6	30.07	47484	63703
C_3H_8	44.097	46353	91194
C_4H_{10}	58.124	45714	118546

Ecuația din care se determină temperatura adiabatică de ardere T_{ga} este cea de bilanț termic pentru schimbătorul de căldură SC2:

$$Q_0 + Q_{PI} = \sum_i \left(V_i^{ga} \int_{T_0}^{T_{ga}} c_{p,i}^{ga} dT \right) \quad \left[\frac{kJ}{m^3\, cb} \right] \tag{6.39}$$

Căldura consumată pentru preîncălzirea aerului Q_{PI} se determină cu relația:

$$Q_{PI} = V_a \int_{T_0}^{T_{PI}} \left(x_{O_2} c_{p,O_2} + x_{N_2} c_{p,N_2} + x_{H_2O} c_{p,H_2O} \right) dT \quad \left[\frac{kJ}{m^3\, cb} \right] \tag{6.40}$$

unde:

$x_{O_2} = \dfrac{V_{O_2}^{min}}{V_a^{min}}$ este fracția volumică a oxigenului în aerul umed minim;

$x_{N_2} = \dfrac{V_{N_2}^{min}}{V_a^{min}}$ este fracția volumică a azotului în aerul umed minim;

$x_{H_2O} = \dfrac{V_{H_2O}^{a}}{V_a^{min}}$ este fracția volumică a vaporilor de apă în aerul umed minim.

Membrul drept al ecuației (6.39) se calculează cu relația:

$$\sum_i \left(V_i^{ga} \int_{T_0}^{T_{ga}} c_{p,i}^{ga} dT \right) = V_{CO_2}^{ga} \int_{T_0}^{T_{ga}} c_{p,CO_2}^{ga} dT + V_{H_2O}^{ga} \int_{T_0}^{T_{ga}} c_{p,H_2O}^{ga} dT + \\ + V_{O_2}^{ga} \int_{T_0}^{T_{ga}} c_{p,O_2}^{ga} dT + V_{N_2}^{ga} \int_{T_0}^{T_{ga}} c_{p,N_2}^{ga} dT \tag{6.41}$$

În această relație, căldurile specifice volumice ale componentelor

combustibilului au următoarele expresii, calculate pe baza căldurilor specifice molare tabelate în [38] pentru presiunea de 1,1 MPa:

$$c_{p,\,CO_2} = -0{,}1666681 + 0{,}136205 \cdot T^{0,25} - 1{,}8307308 \cdot 10^{-3} \cdot T + +1{,}079593 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad \left[\frac{kJ}{m^3K}\right] \tag{6.42}$$

$$c_{p,\,H_2O} = 6{,}382172 - 2{,}5894729 \cdot T^{0,25} + 0{,}3691933 \cdot T^{0,5} - -1{,}6502632 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad \left[\frac{kJ}{m^3K}\right] \tag{6.43}$$

$$c_{p,\,O_2} = 1{,}67008 + 8{,}968502 \cdot 10^{-7} \cdot T^{0,75} - 7966{,}8957 \cdot T^{-0,75} + +105683{,}9 \cdot T^{-2} \quad \left[\frac{kJ}{m^3K}\right] \tag{6.44}$$

$$c_{p,\,N_2} = 1{,}742661 - 22878{,}11 \cdot T^{-1,5} + 478584{,}8 \cdot T^{-2} - -3{,}660212 \cdot 10^{7} \cdot T^{-3} \quad \left[\frac{kJ}{m^3K}\right] \tag{6.45}$$

Ecuația (6.39) este transcendentă și de aceea găsirea soluției T_{ga} se poate face numai recurgând la tehnici numerice. În acest caz, metoda Newton-Raphson (a tangentei) este cea indicată, deoarece poate fi uşor aplicată prin intermediul unui algoritm relativ simplu, iar numărul de iterații este redus.

6.4.10. Calculul arderii cu disociere

Dacă arderea s-ar desfăşura fără disociere, atunci produşii ar fi CO_2 şi H_2O, iar în gazele de ardere s-ar mai afla N_2 (care nu participă la ardere) şi O_2 din excesul de aer. Datorită temperaturii ridicate care rezultă, aceste gaze disociază. În plus, unii produşi de disociere disociază ei înşişi, rezultând un complex lanț de

reacții de disociere. Din rațiuni de simplitate, considerăm doar cele mai importante reacții de disociere. Acestea se împart în:

- **reacții primare**, în care disociază produşii de ardere;
- **reacții secundare**, în care ca reactanți participă produşii rezultați din reacțiile primare.

Facem următoarele notații pentru volumele componentelor gazelor de ardere care disociază în reacțiile primare:

$$V_{CO_2}^{ga} = y_1$$

$$V_{H_2O}^{ga} = y_2$$

$$V_{N_2}^{ga} = y_3$$

$$V_{O_2}^{exces,\ ga} = y_4$$

Reacțiile de disociere considerate sunt:

1. **Disociere CO_2**

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \tag{6.46}$$

2. **Disociere H_2O:**

2.a. Disociere în H_2 şi O_2:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \tag{6.47}$$

2.b. Disociere în OH şi H_2:

$$2H_2O \rightleftarrows 2OH + O_2 \tag{6.48}$$

3. **Disociere N_2**

$$N_2 \rightleftarrows 2N \tag{6.49}$$

4. **Disociere O_2**

$$O_2 \rightleftarrows 2O \tag{6.50}$$

5. **Combinare O_2** şi N_2

$$O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO \tag{6.51}$$

6. **Disociere H_2**

$$H_2 \rightleftarrows 2H \tag{6.52}$$

Pentru determinarea gradului de disociere la fiecare reacție, se foloseşte modelul de la § 6.3. pentru disocierea dioxidului de carbon. Se scrie bilanțul reacției pentru starea inițială şi în urma modificării numărului de kilomoli:

	$2CO_2$	$\rightleftarrows$	$2CO$	+	O_2
Starea inițială	1		0		0
Se modifică	–2a		+2a		+a
La echilibru	1 – 2a		2a		a

În Tab. 6.4. sunt cuprinse reacțiile de disociere considerate, împărțite în reacții primare şi reacții secundare, precum şi expresiile de calcul ale volumelor reactanților pe categorii.

La echilibru, raportul dintre reactanți şi produşi este determinat de constanta de echilibru *K* a reacției, care depinde de presiune şi de temperatură. Fracțiile participanților la reacție (reactanți şi produşi) se determină funcție de valoarea constantei de reacție, care la rândul său este dependentă de temperatură (presupunem presiunea constantă), iar temperatura este necunoscută, ea fiind determinată de gradul de disociere. Volumele de produşi finali se determină funcție de valorile constantelor de reacție luate din tabele funcție de temperatură.

Volumul final al gazelor de ardere va rezulta prin însumarea volumelor produşilor fiecărei reacții de disociere:

$$V_{CO_2}^{ga} = \left(1-2a\right) y_1 \quad \left[\frac{m^3\,CO_2}{m^3\;cb}\right] \tag{6.53}$$

$$V_{H_2O}^{ga} = \left(1-2b-2c\right) y_2 \quad \left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\;cb}\right] \tag{6.54}$$

$$V_{H_2}^{ga} = (1-g)(2b+c)y_2 \quad \left[\frac{m^3 H_2}{m^3\ cb}\right] \tag{6.55}$$

$$V_{CO}^{ga} = 2ay_1 \quad \left[\frac{m^3\ CO}{m^3\ cb}\right] \tag{6.56}$$

$$V_{O_2}^{ga} = (1-e)(ay_1 + by_2 + y_4) - fy_3 \quad \left[\frac{m^3\ O_2}{m^3\ cb}\right] \tag{6.57}$$

$$V_{OH}^{ga} = 2cy_2 \quad \left[\frac{m^3\ OH}{m^3\ cb}\right] \tag{6.58}$$

$$V_{O}^{ga} = 2e(ay_1 + by_2 + y_4) \quad \left[\frac{m^3\ O}{m^3\ cb}\right] \tag{6.59}$$

$$V_{H}^{ga} = 2g(2b+c)y_2 \quad \left[\frac{m^3\ H}{m^3\ cb}\right] \tag{6.60}$$

$$V_{N_2}^{ga} = (1-d-f)y_3 \quad \left[\frac{m^3\ N_2}{m^3\ cb}\right] \tag{6.61}$$

$$V_{NO}^{ga} = 2fy_3 \quad \left[\frac{m^3\ NO}{m^3\ cb}\right] \tag{6.62}$$

$$V_{N}^{ga} = 2dy_3 \quad \left[\frac{m^3\ N}{m^3\ cb}\right] \tag{6.63}$$

Rezultă:

$$\begin{aligned} V_{ga} &= V_{CO_2}^{ga} + V_{H_2O}^{ga} + V_{H_2}^{ga} + V_{CO}^{ga} + V_{O_2}^{ga} + V_{OH}^{ga} + V_{O}^{ga} + V_{H}^{ga} + V_{N_2}^{ga} + \\ &+ V_{NO}^{ga} + V_{N}^{ga} = \left(1 + a + ae\right) y_1 + \left(1 + b + c + be + 2bg + cg\right) y_2 + \\ &+ \left(1 + d\right) y_3 + \left(1 + e\right) y_4 \quad \left[\frac{m^3\ ga}{m^3 comb}\right] \end{aligned} \tag{6.64}$$

Pentru calculul gradului de disociere pentru fiecare reacție generică $\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B \rightleftarrows \nu_C \cdot C + \nu_D \cdot D$, se folosește legea acțiunii maselor – ecuația (5.17):

$$K = \frac{z_C^{\nu_C} z_D^{\nu_D}}{z_A^{\nu_A} z_B^{\nu_B}} \cdot \left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} = \frac{z_C^{\nu_C} z_D^{\nu_D}}{z_A^{\nu_A} z_B^{\nu_B}} \tag{6.65}$$

în care prin *z* s-a notat fracția molară a speciei respective şi s-a presupus că reacțiile au loc la presiunea de referință.

6.4.10.1. Expresiile constantelor de reacţie rezultate din legea acţiunii maselor

Deducerea acestor expresii permite, odată cunoscută valoarea constantei de reacție, determinarea gradului de disociere pentru fiecare reacție şi deci aflarea fracțiilor molare ale speciilor care se vor afla în gazele de ardere în urma disocierii. Problema nu este totuşi atât de simplă cum pare, deoarece este necesară rezolvarea simultană a tot atâtea ecuații neliniare câte reacții de disociere sunt. Metoda utilizată de autori pentru găsirea soluției sistemului de ecuații neliniare se bazează pe un proces iterativ de tip încercare-şi-eroare.

Tab.6.4. Reacții de disociere și bilanțuri de produși

REACȚIA	VOLUMELE REACTANȚILOR	VOLUME REZULTATE DUPĂ DISOCIERE		
		Ca produși finali	Ca produși secundari care participă în alte reacții	Consumate din reactanți
A. REACȚII PRIMARE				
1. Disociere CO_2 $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$ 1 0 0 −2a 2a a 1−2a 2a a	y_1 $\left[\frac{m^3\,CO_2}{m^3\,cb}\right]$	$(1-2a)y_1$ $\left[\frac{m^3\,CO_2}{m^3\,cb}\right]$ $2ay_1$ $\left[\frac{m^3\,CO}{m^3\,cb}\right]$	ay_1 $\left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right]$	$-2ay_1$ $\left[\frac{m^3\,CO_2}{m^3\,cb}\right]$
2. Disociere H_2O $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ 1 0 0 −2b 2b b 1−2b 2b b	y_2 $\left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,cb}\right]$		$2by_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2}{m^3\,cb}\right]$ by_2 $\left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right]$	$-2by_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,cb}\right]$
$2H_2O \rightleftarrows 2OH + H_2$ 1 0 0 −2c 2c c 1−2c 2c c		$2cy_2$ $\left[\frac{m^3\,OH}{m^3\,cb}\right]$	cy_2 $\left[\frac{m^3\,H_2}{m^3\,cb}\right]$	$-2cy_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,cb}\right]$
	bilanț H_2O rămas	$(1-2b-2c)y_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,cb}\right]$		
3. Disociere N_2 $N_2 \rightleftarrows 2N$ 1 0 −d 2d 1−d 2d	y_3 $\left[\frac{m^3\,N_2}{m^3\,cb}\right]$	$2dy_3$ $\left[\frac{m^3\,N}{m^3\,cb}\right]$		$-dy_3$ $\left[\frac{m^3\,N_2}{m^3\,cb}\right]$

Tab.6.4 – continuare

REACȚIA	VOLUMELE REACTANȚILOR	VOLUME REZULTATE DUPĂ DISOCIERE		
		Ca produși finali	Ca produși secundari care participă în alte reacții	Consumate din reactanți
B. REACȚII AVÂND DREPT REACTANȚI PRODUȘII REACȚIILOR PRIMARE				
5. <u>Disociere O_2</u> $O_2 \rightleftarrows 2O$ 1 0 −e 2e 1−e 2e	$y_4' = y_4+ay_1+by_2$ $\left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right]$	$2e(y_4+ay_1+by_2)$ $\left[\frac{m^3\,O}{m^3\,cb}\right]$		$-e(y_4+ay_1+by_2)$ $\left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right]$
6. <u>Combinare O_2 și N_2</u> $O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO$ 1 1 0 −f −f 2f 1−f 1−f 2f	y_3 $\left[\frac{m^3\,N_2}{m^3\,cb}\right]$	$2fy_3$ $\left[\frac{m^3\,NO}{m^3\,cb}\right]$		$-fy_3$ $\left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right]$ $-fy_3$ $\left[\frac{m^3\,N_2}{m^3\,cb}\right]$
	bilanț O_2 rămas	$(1-e)(y_4+ay_1+by_2)-fy_3$ $\left[\frac{m^3\,O_2}{m^3\,cb}\right]$		
	bilanț N_2 rămas	$(1-d-f)y_3$ $\left[\frac{m^3\,N_2}{m^3\,cb}\right]$		
7. <u>Disociere H_2</u> $H_2 \rightleftarrows 2H$ 1 0 −g 2g 1−g 2g	$(2b+c)y_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2}{m^3\,cb}\right]$	$(1-g)(2b+c)y_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2}{m^3\,cb}\right]$ $2g(2b+c)y_2$ $\left[\frac{m^3\,H}{m^3\,cb}\right]$		$-g(2b+c)y_2$ $\left[\frac{m^3\,H_2}{m^3\,cb}\right]$

Pentru demararea procesului, sunt necesare valori de start pentru necunoscute (gradele de disociere). Particularitatea metodei dezvoltate de autori constă în calcularea acestor valori de start ca valori aproximative, obținute egalând cu zero toate gradele de disociere, altele decât cel specific reacției respective. Cu aceste valori astfel obținute, se trece la procesul iterativ propriu-zis, care conduce la valorile finale căutate. În cele ce urmează, sunt prezentate expresiile obținute pentru constanta de reacție pentru fiecare reacție în parte, atât în forma completă, cât şi în cea simplificată, necesară demarării procesului iterativ.

Constanta K_1 a reacției $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$

Ecuația (6.65) capătă forma particulară:

$$K_1 = \frac{\left(z_{CO}\right)^2 z_{O_2}}{\left(z_{CO_2}\right)^2} \tag{6.66}$$

cu fracțiile molare: $z_{CO} = \dfrac{V_{CO}}{V_{fg}}$; $z_{O_2} = \dfrac{V_{O_2}}{V_{fg}}$; $z_{CO_2} = \dfrac{V_{CO_2}}{V_{fg}}$.

Rezultă:

$$K_1 = \frac{\left(V_{CO}\right)^2 V_{O_2}}{\left(V_{CO_2}\right)^2 V_{fg}} \tag{6.67}$$

Se înlocuiesc volumele din ecuația (6.67) cu valorile din ecuațiile (6.53), (6.56), (6.57) şi (6.64).

Se obține expresia:

$$K_1 = \frac{4a^2\left[(1-e)(ay_1 + by_2 + y_4) - fy_3\right]}{(1-2a)^2 \cdot \left[(1+a+ae)y_1 + (1+b+c+be+2bg+cg)y_2 + (1+d)y_3 + (1+e)y_4\right]} \tag{6.68}$$

După cum se observă, gradele de disociere ale tuturor reacțiilor sunt prezente şi de aceea, pentru a avea o valoare de start, egalăm pe *b*, *c*, *d*, *e*, *f* şi *g* cu zero. Se obține expresia de start K_1^1 (pasul inițial al iterației, notat „*1*”) pentru K_1, cu care se demarează procesul iterativ. Începând cu pasul al

doilea, se utilizează ecuația (6.68), în care valorile lui *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* şi *g* sunt cele obținute în pasul anterior. Se procedează identic cu toate constantele reacțiilor de disociere.
Făcând deci b = c = d = e = f = g = 0, obținem:

$$K_1^1 = \frac{4a^2\left(ay_1 + y_4\right)}{\left(1-2a\right)^2\left[\left(1+a\right)y_1 + y_2 + y_3 + y_4\right]} \tag{6.69}$$

Din această ecuație, cunoscând pe K_1^1, se poate determina valoarea lui *a* care va fi folosită în pasul următor.

Constanta K_2 a reacției $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$

Ecuația (6.65) devine:

$$K_2 = \frac{\left(z_{H_2}\right)^2 z_{O_2}}{\left(z_{H_2O}\right)^2} = \frac{\left(V_{H_2}\right)^2 V_{O_2}}{\left(V_{H_2O}\right)^2 V_{fg}} \tag{6.70}$$

Prin înlocuirea volumelor, se obține:

$$K_2 = \frac{\left(1-g\right)^2\left(2b+c\right)^2\left[\left(1-e\right)\left(ay_1+by_2+y_4\right)-fy_3\right]}{\left(1-2b-2c\right)^2\left[\left(1+a+ae\right)y_1+\left(1+b+c+be+2bg+cg\right)y_2+\left(1+d\right)y_3+\left(1+e\right)y_4\right]} \tag{6.71}$$

Forma simplificată a constantei este:

$$K_2^1 = \frac{4b^2\left(by_2 + y_4\right)}{\left(1-2b\right)^2\left[y_1 + \left(1+b\right)y_2 + y_3 + y_4\right]} \tag{6.72}$$

Constanta K_3 a reacției $2H_2O \rightleftarrows 2OH + 2H_2$

Expresia din legea acțiunii maselor:

$$K_3 = \frac{\left(z_{OH}\right)^2 z_{H_2}}{\left(z_{H_2O}\right)^2} = \frac{\left(V_{OH}\right)^2 V_{H_2}}{\left(V_{H_2O}\right)^2 V_{fg}} \tag{6.73}$$

Rezultă:

$$K_3 = \frac{4c^2(1-g)(2b+c)y_2}{(1-2b-2c)^2\left[(1+a+ae)y_1+(1+b+c+be+2bg+cg)y_2+(1+d)y_3+(1+e)y_4\right]} \tag{6.74}$$

şi, egalând *a*, *b*, *d*, *e*, *f* şi *g* cu zero:

$$K_3^1 = \frac{4c^3 y_2}{(1-2c)^2\left[y_1+(1+c)y_2+y_3+y_4\right]} \tag{6.75}$$

Constanta K_4 a reacției $N_2 \rightleftarrows 2N$

Ecuația (6.65) particularizată devine:

$$K_4 = \frac{\left(z_N\right)^2}{z_{N_2}} = \frac{\left(V_N\right)^2}{V_{N_2} V_{fg}} \tag{6.76}$$

Înlocuind volumele respective, se obține:

$$K_4 = \frac{4d^2 y_3}{(1-d-f)\left[(1+a+ae)y_1+(1+b+c+be+2bg+cg)y_2+(1+d)y_3+(1+e)y_4\right]} \tag{6.77}$$

iar expresia simplificată a constantei va fi:

$$K_4^1 = \frac{4d^2 y_3}{(1-d)\left[y_1+y_2+(1+d)y_3+y_4\right]} \tag{6.78}$$

Constanta K_5 a reacției $O_2 \rightleftarrows 2O$

Ecuația (6.65) are forma particulară:

$$K_5 = \frac{(z_O)^2}{z_{O_2}} = \frac{(V_O)^2}{V_{O_2} V_{fg}} \tag{6.79}$$

iar constanta K_5 va fi:

$$K_5 = \frac{4e^2 (ay_1 + by_2 + y_4)^2}{\left[(1-e)(ay_1 + by_2 + y_4) - fy_3\right]} \cdot \frac{4e^2 (ay_1 + by_2 + y_4)^2}{\left[(1+a+ae)y_1 + (1+b+c+be+2bg+cg)y_2 + (1+d)y_3 + (1+e)y_4\right]} \tag{6.80}$$

Expresia simplificată este:

$$K_5^1 = \frac{4e^2 y_4}{(1-e)\cdot\left[y_1 + y_2 + y_3 + (1+e)y_4\right]} \tag{6.81}$$

Constanta K_6 a reacției $O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO$

Legea acțiunii maselor este în acest caz:

$$K_6 = \frac{(z_{NO})^2}{z_{O_2} z_{N_2}} = \frac{(V_{NO})^2}{V_{O_2} V_{N_2}} \tag{6.82}$$

conducând la expresia:

$$K_6 = \frac{4f^2 y_3}{(1-d-f)\cdot\left[(1-e)(ay_1 + by_2 + y_4) - fy_3\right]} \tag{6.83}$$

Formula simplificată devine:

$$K_6^1 = \frac{4f^2 y_3}{(1-f)(y_4 - fy_3)} \tag{6.84}$$

Constanta K_7 a reacției $H_2 \rightleftarrows 2H$

Din legea acțiunii maselor rezultă:

$$K_7 = \frac{(z_H)^2}{z_{H_2}} = \frac{(V_H)^2}{V_{H_2} V_{fg}} \tag{6.85}$$

Constanta K_7 este în consecință:

$$K_7 = \frac{4g^2(2b+c)y_2}{(1-g)\left[(1+a+ae)y_1 + (1+b+c+be+2bg+cg)y_2 + (1+d)y_3 + (1+e)y_4\right]} \tag{6.86}$$

Această reacție de disociere constituie un caz particular, deoarece hidrogenul molecular este singura specie care rezultă **independent** de celelalte reacții de disociere. De aceea, determinarea valorii de start pentru fracția g este imposibilă (egalând cu zero celelalte fracții, K_7 devine deasemeni egal zero). Ieşirea din impas se face calculând pe g din ecuația (6.86) funcție de valorile de start ale celorlalte fracţii. Pentru ceilalți paşi ai iterației, algoritmul este acelaşi ca şi în cazul celorlalte reacții de disociere.

O situație similară se întâlneşte în cazul reacției de disociere a oxigenului, la arderea stoechiometrică (λ = 1): neexistând exces de oxigen, acesta nu există nici în gazele de ardere şi deci acesta nu poate disocia într-o reacție primară, ci doar ca rezultat al reacțiilor primare. În acest caz, la primul pas se impune valoarea zero pentru e (fracția de oxigen disociat), iar pentru paşii următori, calculul lui e se face plecând de la ecuația (6.86).

6.4.10.2. Determinarea constantelor reacţiilor de disociere

Determinarea valorii constantei de reacție se face pe baza datelor din Tab. 6.5. Cum în tabel sunt date valori discrete pentru anumite temperaturi, iar temperaturile din calcule sunt în general diferite de cele din tabel, a trebuit să se recurgă la legea de variație a constantei de echilibru a reacției funcție de temperatură. A fost considerată o lege de tipul:

$$\ln K = -\frac{1}{T}x_1 + (\ln T)x_2 + Tx_3 + T^2x_4 + T^3x_5 \tag{6.87}$$

Tab. 6.5. Logaritmii naturali ai constantei de echilibru la presiunea de 1 MPa pentru reacțiile de disociere considerate

Temp. K	$H_2 \rightleftarrows 2H$	$O_2 \rightleftarrows 2O$	$N_2 \rightleftarrows 2N$	$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$	$2H_2O \rightleftarrows H_2 + 2OH$	$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$	$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$
500	–92,827	– 105,630	– 213,372	– 105,382	– 120,562	– 115,232	– 40,590
1000	– 39,803	– 45,150	– 99,127	– 46,326	– 52,068	– 47,058	– 18,776
1200	– 30,874	– 35,005	– 80,011	– 36,364	– 40,566	– 35,742	– 15,138
1400	– 24,463	– 27,742	– 66,329	– 29,218	– 32,198	– 27,684	– 12,540
1600	– 19,637	– 22,285	– 56,055	– 23,842	– 26,132	– 21,660	– 10,588
1800	– 15,866	– 18,030	– 48,051	– 19,652	– 21,314	– 16,994	– 9,072
2000	– 12,840	– 14,622	– 41,645	– 16,290	– 17,456	– 13,270	– 7,862
2200	– 10,353	– 11,827	– 36,391	– 13,536	– 14,296	– 10,240	– 6,866
2400	– 8,276	– 9,497	– 32,011	– 11,238	– 11,664	– 7,720	– 6,038
2600	– 6,517	– 7,521	– 28,304	– 9,296	– 9,438	– 5,602	– 5,342
2800	– 5,002	– 5,826	– 25,117	– 7,624	– 7,526	– 3,788	– 4,742
3000	– 3,685	– 4,357	– 22,359	– 6,172	– 5,874	– 2,222	– 4,228
3200	– 2,534	– 3,072	– 19,937	– 4,902	– 4,424	– 0,858	– 3,776
3400	– 1,516	– 1,935	– 17,800	– 3,782	– 3,152	0,338	– 3,380
3600	– 0,609	– 0,926	– 15,898	– 2,784	– 2,176	1,402	– 3,026
3800	0,202	– 0,019	– 14,199	– 1,890	– 1,002	2,352	– 2,712
4000	0,934	0,796	– 12,660	– 1,084	– 0,088	3,198	– 2,432
4500	2,486	2,513	– 9,414	0,624	1,840	4,980	– 1,842
5000	3,725	3,895	– 6,807	1,992	3,378	6,394	– 1,372
5500	4,743	5,023	– 4,666	3,120	4,636	7,542	– 0,994
6000	5,590	5,963	– 2,865	4,064	5,686	8,490	– 0,682

Această lege permite o aproximare în 5 puncte a variației constantei de echilibru, ceea ce implică cunoașterea a 5 valori ale constantei pentru 5 temperaturi. Din acest motiv, plaja de valori ale temperaturii din tabel a fost împărțită în 5 intervale a câte 5 valori, pentru a putea determina coeficienții x_i ai ecuației (6.87):

- intervalul 1: T = 500 – 1600 K
- intervalul 2: T = 1600 – 2400 K
- intervalul 3: T = 2400 – 3200 K
- intervalul 4: T = 3200 – 4000 K
- intervalul 5: T = 4000 – 5000 K

Calcularea coeficienților x_i se face pentru intervalul în care se află temperatura, ceea ce înseamnă găsirea soluției unui sistem de 5 ecuații liniare cu 5 necunoscute (coeficienții x_i), de forma:

$$a_{i,1}x_1 + a_{i,2}x_2 + a_{i,3}x_3 + a_{i,4}x_4 + a_{i,5}x_5 = b_i \qquad (6.88)$$

unde:

$$a_{i,1} = -\frac{1}{T_{i,interval}} \qquad (6.89)$$

$$a_{i,2} = ln\left(T_{i,\ interval}\right) \qquad (6.90)$$

$$a_{i,3} = T_{i,\ interval} \qquad (6.91)$$

$$a_{i,4} = T_{i,\ interval}^2 \qquad (6.92)$$

$$a_{i,5} = T_{i,\ interval}^3 \qquad (6.93)$$

$$b_{i,\ interval} = ln\left(K_{i,\ interval}\right) \tag{6.94}$$

Sistemul poate fi scris în formă matricială:

$$A_{ij} \cdot X_i = B_i \tag{6.95}$$

unde:

$$A_{i,j} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & a_{1,4} & a_{1,5} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & a_{2,4} & a_{2,5} \\ a_{3,1} & a_{3,2} & a_{3,3} & a_{3,4} & a_{3,5} \\ a_{4,1} & a_{4,2} & a_{4,3} & a_{4,4} & a_{4,5} \\ a_{5,1} & a_{5,2} & a_{5,3} & a_{5,4} & a_{5,5} \end{pmatrix} \tag{6.96}$$

$$X_i = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} \tag{6.97}$$

$$B_i = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \end{pmatrix} \tag{6.98}$$

Determinarea soluției sistemului se face prin algoritmul Gauss, care transformă matricea A_{ij} a necunoscutelor într-o matrice diagonală astfel încât determinarea elementelor vectorului X_i devine extrem de ușoară.

După ce s-au determinat coeficienții x_i prin tehnica descrisă mai sus,

valoarea constantei de echilibru a reacției se calculează substituind valoarea temperaturii în ecuația (6.87).

Odată valorile constantelor K_i astfel determinate, fracțiile disociate se determină prin tehnica încercare-şi-eroare descrisă mai jos.

6.4.10.3. Determinarea temperaturii adiabatice de ardere după disociere

Deoarece căldurile specifice volumice care intervin în ecuația de bilanț termic utilizată pentru determinarea temperaturii adiabatice de ardere sunt dependente de temperatură, aceasta va fi o ecuație transcendentă, a cărei necunoscută este temperatura adiabatică de ardere după disociere. Soluția ecuației se determină prin metoda Newton-Raphson.

Ecuația de bilanț are forma:

$$H_{cb} + H_{aer} = H_{1,ga}\left(T_{1ga}, V_i\left(T_{1,ga}\right)\right) \qquad (6.99)$$

unde:

- H_{cb} – entalpia combustibilului la temperatura de preîncălzire T_{PI};
- H_{aer} – entalpia aerului la temperatura de preîncălzire T_{PI};
- $H_{1,\,ga}$ – entalpia gazelor de ardere la temperatura adiabatică de ardere $T_{1,\,ga}$ după disociere, ca funcție de această temperatură necunoscută şi de compoziția gazelor de ardere, care şi ea este dependentă de temperatură;
- V_i – volumele componentelor gazelor de ardere, rezultate în urma disocierii.

Entalpia combustibilului H_{cb} se scrie astfel:

$$H_{cb} = (ch4)\left[\left(h_f^0\right)_{CH_4} + \int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,CH_4} dT\right] + (c2h6)\left[\left(h_f^0\right)_{C_2H_6} + \int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,C_2H_6} dT\right] +$$
$$+(c3h8)\left[\left(h_f^0\right)_{C_3H_8} + \int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,C_3H_8} dT\right] + (c4h10)\left[\left(h_f^0\right)_{C_4H_{10}} + \int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,C_4H_{10}} dT\right] + \quad (6.100)$$
$$+(co2)\left[\left(h_f^0\right)_{CO_2} + \int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,CO_2} dT\right] + (n2)\int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,N_2} dT \qquad \left[\frac{J}{m^3\ cb}\right]$$

Entalpia aerului se determină cu ecuația:

$$H_{aer} = V_a\left[x_{O_2}\int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,O_2} dT + x_{N_2}\int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,N_2} dT + \right.$$
$$\left. + x_{H_2O}\left(\left(h_f^0\right)_{H_2O} + \int_{T_0}^{T_{PI}} c_{p,\,H_2O} dT\right)\right] \qquad \left[\frac{J}{m^3\ cb}\right] \quad (6.101)$$

Pentru entalpia gazelor de ardere după disociere se folosește ecuația:

$$H_{1,ga} = V_{CO_2}\left[\left(h_f^0\right)_{CO_2} + \int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,CO_2} dT\right] + V_{CO}\left[\left(h_f^0\right)_{CO} + \int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,CO} dT\right] +$$
$$+V_{H_2O}\left[\left(h_f^0\right)_{H_2O} + \int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,H_2O} dT\right] + V_{OH}\left[\left(h_f^0\right)_{OH} + \int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,OH} dT\right] +$$
$$+V_{O}\left[\left(h_f^0\right)_{O} + \int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,O} dT\right] + V_{H}\left[\left(h_f^0\right)_{H} + \int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,H} dT\right] + \quad (6.102)$$

$$+V_N\left[\left(h_f^0\right)_N+\int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,N}dT\right]+V_{NO}\left[\left(h_f^0\right)_{NO}+\int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,NO}dT\right]+$$

$$+V_{N_2}\int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,N_2}dT+V_{O_2}\int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,O_2}dT+V_{H_2}\int_{T_0}^{T_{1,ga}} c_{p,H_2}dT \qquad \left[\frac{J}{m^3\,cb}\right]$$

În ecuațiile (6.100) ... (6.102) mărimile $\left(h_f^0\right)_i$ reprezintă entalpiile de formare ale componentelor. Acestea sunt tabelate mai jos:

Tab.6.6. Entalpii de formare

Component	**Entalpie de formare** $[kJ / m^3]$
CO_2	–17557
CO	–4931,25
H_2O	–10789,1
OH	1760,64
O	11117,83
H	9525,44
NO	4041,76
N	21087,1
CH_4	–3340,46
C_2H_6	–3777,42
C_3H_8	–4633,13
C_4H_{10}	–5628,1

Variația cu temperatura a căldurilor specifice izobare ale gazelor care intervin în procesele de disociere este dată sub formă polinomială în ecuațiile

următoare (în ecuațiile (6.42) ... (6.45) sunt date polinoamele pentru CO_2, H_2O, O_2, şi N_2):

$$c_{p,\,CO} = 3,0849023 - 9,94124 \cdot 10^{-4} \cdot T^{0,75} - \\ -89,573481 \cdot T^{-0,5} + 249,38173 \cdot T^{-0,75} \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.103}$$

$$c_{p,\,OH} = 3,6381726 - 0,837339 \cdot T^{0,25} + \\ +0,0244486 \cdot T^{0,75} - 1,90327 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.104}$$

$$c_{p,\,NO} = 2,6449094 - 7,62737 \cdot 10^{-3} \cdot T^{0,5} - \\ -31,503971 \cdot T^{-0,5} + 3341,1707 \cdot T^{-1,5} \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.105}$$

$$c_{p,\,H_2} = 2,520969 - 991,46025 \cdot T^{-0,75} + \\ +5197,6443 \cdot T^{-1} - 25015,615 \cdot T^{-1,5} \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.106}$$

$$c_{p,\,CH_4} = -30,02008 + 6,204069 \cdot T^{0,25} - \\ -3,509488 \cdot 10^{-2} \cdot T^{0,75} + 144,499 \cdot T^{-0,5} \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.107}$$

$$c_{p,\,C_2H_6} = 0,3076203 + 7,700545 \cdot 10^{-3} \cdot T - $$
$$-2,856251 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,24797 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.108}$$

$$c_{p,\,C_3H_8} = -0,1803337 + 1,358972 \cdot 10^{-2} \cdot T - $$
$$-7,009012 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1,414741 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.109}$$

$$c_{p,\,C_4H_{10}} = 0,1764076 + 1,656108 \cdot 10^{-2} \cdot T - $$
$$-8,177924 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1,560632 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad \left[\frac{kJ}{m^3\,K}\right] \tag{6.110}$$

Pentru căldurile specifice ale O, H şi N se consideră valoarea constantă de 0,9273 kJ/m^{3}K.

6.4.10.4. Programele de computer pentru calculul arderii

Autorii au transpus algoritmul de calcul al arderii descris mai sus într-un pachet software scris în limbaj QBASIC. Programul, scris într-o manieră unitară, este exemplificat în **Anexa** de la sfârşitul cărţii. Datele de ieşire ale programului constituie date de intrare pentru un alt program, care determină suprafeţele de schimb de căldură ale cazanului de abur. Deoarece această parte nu constituie subiectul cărţii de faţă, nu va fi prezentată.

Programul, numit BOIL_COMBUSTION, are ca date de intrare:

- compoziţia combustibilului şi puterea sa calorică inferioară;
- temperaturile aerului (atmosferic şi după preîncălzire);
- umiditatea atmosferică;
- pentru oxi-combustie, procentele volumice de oxigen şi azot din oxidant (aer îmbogăţit cu oxigen, putând merge până la 100% O_2);
- entalpiile de formare ale diverselor gaze care compun combustibilul, oxidantul şi gazele de ardere;
- coeficientul de exces de aer.

Primul modul al programului calculează volumul de aer necesar arderii şi volumele componentelor gazelor de ardere în ipoteza arderii fără disociere (şi care constituie valorile de start pentru calculul disocierii), fracţiile volumice de oxigen, azot şi vapori de apă din aerul umed şi temperatura adiabatică de ardere în absenţa disocierii. Aceasta din urmă, deşi nu este necesară mersului procesului de calcul, este determinată doar pentru a avea un nivel de referinţă pentru valoarea temperaturii adiabatice de ardere rezultate în urma disocierii.

Modulul principal al programului determină temperatura adiabatică de ardere după disociere ($T_{1,\ ga}$) şi compoziţia gazelor de ardere (volume şi fracţii molare). La fiecare pas al iteraţiei principale, valoarea temperaturii se determină din ecuaţia de bilanţ (6.99) astfel:

- se calculează cei doi membri ai ecuaţiei de bilanţ şi se scad, rezultând astfel funcţia a cărei rădăcină este noua valoare a temperaturii;
- deoarece este o ecuaţie transcendentă, soluţia acesteia este obţinută prin metoda Newton-Raphson, ceea ce implică determinarea derivatei funcţiei respective;
- se compară valoarea astfel obţinută cu cea din pasul anterior al iteraţiei Newton-Raphson şi dacă diferenţa este mai mică decât 0,5 K, aceasta este valoarea care se adoptă pentru temperatura adiabatică de ardere din pasul actual al iteraţiei principale; dacă nu, se reia procedura Newto-Raphson.

Rularea variantelor iniţiale ale programului a arătat că în procesul iterativ de determinare a temperaturii adiabatice de ardere şi a compoziţiei gazelor de ardere, utilizarea valorii temperaturii din pasul anterior al iteraţiei ca valoare de start pentru iteraţia curentă, nu duce întotdeauna la convergenţa procedurii. De aceea s-a adoptat o tehnică incrementală în care temperatura pentru noul pas se obţine din valoarea de la pasul precedent, adăugându-se un increment variabil ca valoare: la început acesta este mare, dar pe măsură ce diferenţa dintre două valori succesive ale temperaturii se reduce, se reduce şi incrementul (ajungând la fracţiuni de grad) până ce se obţine o bună concordanţă a valorilor succesive al temperaturii. La acest moment, procesul iterativ este oprit, iar valoarea finală a temperaturii adiabatice de ardere după disociere se stabileşte ca medie aritmetică a valorilor din ultimii doi paşi.

Modulul principal al programului are următoarele subrutine:

- **dissoc**: Subrutina calculează fracţiile disociate (gradele de disociere *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* şi *g*) pentru reacţiile de disociere, precum şi volumele şi fracţiile molare ale fiecărei specii care rezultă. Ca subprogram al acestei subrutine, se foloseşte subrutina **eqconst**.
- **eqconst**: Această subrutină calculează valorile constantelor de echilibru K_i ale reacţiilor de disociere pentru valoarea temperaturii din pasul curent al iteraţiei. Pentru aceasta, programul citeşte datele din Tab.6.5.,

care sunt structurate în 35 de subrutine, corespunzând la 7 reacții × 5 intervale de câte 5 valori (subrutinele **range 11** ... **range 75**). Soluțiile ecuațiilor de tip (6.87) sunt obținute cu subrutina **gauss**, conform algoritmului eliminării gaussiene.

- **spheat:** Subrutina determină căldurile specifice ale diverselor gaze care intervin în reacții.
- **integrals:** Integralele căldurilor specifice utilizate pentru a calcula entalpiile din ecuațiile (6.100) ... (6.102) sunt determinate cu această subrutină.
- **printing:** Această subrutină cuprinde opțiunile şi modul de printare a datelor de ieşire (temperatura adiabatică de ardere după disociere, volume şi fracții molare).

6.4.10.4. Rezultate numerice

Rezultatele calculelor efectuate cu ajutorul pachetului software prezentat au fost comparate cu cele obținute cu un soft comercial de specialitate, şi anume CHEMKIN™, profilat pe cinetica reacțiilor chimice şi în special pe calculele de ardere. Introducând aceleaşi date de intrare, rezultatele au fost într-o foarte bună concordanță, confirmând corectitudinea algoritmului folosit de autori şi a pachetului software original dezvoltat pentru acest algoritm. Spre exemplificare, în Tab. 6.7. sunt prezentate în coloane alăturate rezultatele proprii şi cele furnizate de CHEMKIN pentru arderea cu aer atmosferic, preîncălzit la 590 K şi cu coeficientul de exces de aer $\lambda = 1{,}07$.

Tab. 6.7. Comparație între rezultatele obținute cu progamul BOIL_COMBUSTION şi cele obținute cu CHEMKIN

Specia	**BOIL_COMBUSTION**: $T_{1,\,ga} = 2326{,}256$ K	**CHEMKIN**: $T_{1,\,ga} = 2328{,}6$ K
CO_2	$8{,}275487 \cdot 10^{-2}$	$8{,}2542 \cdot 10^{-2}$
H_2O	$1{,}656387 \cdot 10^{-1}$	$1{,}6652 \cdot 10^{-1}$
H_2	$3{,}300526 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5715 \cdot 10^{-3}$
CO	$9{,}213151 \cdot 10^{-3}$	$9{,}9995 \cdot 10^{-3}$
O_2	$1{,}488425 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3783 \cdot 10^{-3}$
OH	$5{,}739938 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5283 \cdot 10^{-3}$
O	$7{,}0411 \cdot 10^{-4}$	$7{,}0564 \cdot 10^{-4}$
H	$6{,}380673 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8756 \cdot 10^{-4}$
N_2	$7{,}1277 \cdot 10^{-1}$	$7{,}1234 \cdot 10^{-1}$
NO	$4{,}356429 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3243 \cdot 10^{-3}$
N	$4{,}3908 \cdot 10^{-8}$	0

Diferențele (foarte mici, dealtfel) se explică prin aceea că CHEMKIN ia în considerare şi alte reacții de disociere, rezultând şi alte specii, cum ar fi: HO_2, CH, CH_2, CH_3, CH_2O, CH_2OH. Temperatura adiabatică de ardere diferă doar cu 2 K, ceea ce reprezintă o foarte bună concordanță.

Scopul urmărit fiind studierea arderii cu aer îmbogățit în oxigen, tabelul de mai jos cuprinde temperatura adiabatică de ardere şi compoziția gazelor de ardere la echilibru, în fracții molare, pentru diverse procente de oxigen în aerul de ardere, obținute cu programul BOIL_COMBUSTION. Se observă creşterea temperaturii adiabatice de ardere cu creşterea procentului de oxigen.

Tab. 6.7. Temperatura adiabatică de ardere şi compoziția la echilibru pentru diverse procente de oxigen în aerul de ardere.

	25% O_2	35% O_2	50% O_2	75% O_2	100% O_2
$T_{1,\,ga}$ [K]	2466,0	2860,27	2850,25	2994,7	3077,6
CO_2	$8{,}815609 \cdot 10^{-2}$	$9{,}5203 \cdot 10^{-2}$	$1{,}013745 \cdot 10^{-1}$	$1{,}091985 \cdot 10^{-1}$	$1{,}153174 \cdot 10^{-1}$
H_2O	$1{,}873328 \cdot 10^{-1}$	$2{,}295488 \cdot 10^{-1}$	$2{,}748869 \cdot 10^{-1}$	$3{,}2619 \cdot 10^{-1}$	$3{,}60208 \cdot 10^{-1}$
H_2	$6{,}594691 \cdot 10^{-3}$	$1{,}637222 \cdot 10^{-2}$	$3{,}084102 \cdot 10^{-2}$	$5{,}045012 \cdot 10^{-2}$	$6{,}46925 \cdot 10^{-2}$
CO	$1{,}858885 \cdot 10^{-2}$	$4{,}438413 \cdot 10^{-2}$	$7{,}863383 \cdot 10^{-2}$	$1{,}215484 \cdot 10^{-1}$	$1{,}521448 \cdot 10^{-1}$
O_2	$2{,}08624 \cdot 10^{-2}$	$3{,}634816 \cdot 10^{-2}$	$5{,}697469 \cdot 10^{-2}$	$8{,}416795 \cdot 10^{-2}$	$1{,}080412 \cdot 10^{-1}$
OH	$9{,}955648 \cdot 10^{-3}$	$2{,}390938 \cdot 10^{-2}$	$4{,}521618 \cdot 10^{-2}$	$7{,}544787 \cdot 10^{-2}$	$1{,}00528 \cdot 10^{-1}$
O	$1{,}765141 \cdot 10^{-3}$	$6{,}329597 \cdot 10^{-3}$	$1{,}574345 \cdot 10^{-2}$	$3{,}225314 \cdot 10^{-2}$	$4{,}822652 \cdot 10^{-2}$
H	$1{,}759021 \cdot 10^{-3}$	$6{,}75549 \cdot 10^{-3}$	$1{,}713841 \cdot 10^{-2}$	$3{,}500786 \cdot 10^{-2}$	$5{,}084046 \cdot 10^{-2}$
N_2	$6{,}585283 \cdot 10^{-1}$	$5{,}302525 \cdot 10^{-1}$	$3{,}647741 \cdot 10^{-1}$	$1{,}521521 \cdot 10^{-1}$	$6{,}4494 \cdot 10^{-10}$
NO	$6{,}456972 \cdot 10^{-3}$	$1{,}089518 \cdot 10^{-2}$	$1{,}441379 \cdot 10^{-2}$	$1{,}357881 \cdot 10^{-2}$	$1{,}103541 \cdot 10^{-6}$
N	$1{,}728714 \cdot 10^{-7}$	$1{,}014643 \cdot 10^{-6}$	$3{,}057492 \cdot 10^{-6}$	$5{,}261717 \cdot 10^{-6}$	$5{,}77042 \cdot 10^{-10}$

CAPITOLUL 7.

CONTROLUL ARDERII

7.1. INTRODUCERE

La arderea teoretică (stoechiometrică), în gazele de ardere se găsesc doar dioxid de carbon şi vapori de apă. Dacă arderea este reală dar completă (cu exces de aer), atunci gazele de ardere mai conțin în plus şi oxigen provenit din excesul de aer.

Pentru asigurarea unei arderi cât mai complete, contactul aer-combustibil este esențial, în contextul unui exces de aer minim. Excesul de aer trebuie să fie minim, pentru ca temperatura adiabatică de ardere să fie cât mai apropiată de valoarea maximă, corespunzătoare arderii stoechiometrice.

Factorii prin care arderea poate fi controlată sunt:

1. **Gradul de pulverizare a combustibilului.** Cu cât combustibilul este mai fin pulverizat, cu atât amestecarea cu aerul primar[1] se face mai bine, arderea fiind mai completă. În cazul cărbunelui, arderea cărbunelui-praf decurge mai complet decât cea a cărbunelui-bulgări. Păcura pulverizată arde mai bine decât în jet, pulverizarea făcându-se fie cu aer comprimat, fie cu abur sub presiune. La combustibilii gazoşi, turbionarea, adică crearea unei mişcări elicoidale care stimulează formarea de turbioane (vârtejuri), conduce la o amestecare eficientă.
2. **Debitul de combustibil**
3. **Amestecarea aer-combustibil în zona de ardere.** Creşterea gradului de amestecare se realizează prin asigurarea unei cât mai mari viteze relative dintre aer şi particula de combustibil. De exemplu, în cazul motoarelor Diesel, aerul din camera de ardere este puternic turbionat prin configurarea geometrică specială a camerei de ardere şi a capului pistonului, iar jeturile de combustibil pulverizate de către injector sunt orientate astfel încât picătura de motorină să se deplaseze în contracurent cu aerul. La viteză relativă nulă sau mică, în jurul picăturii care arde se formează o anvelopă de gaze de ardere care întrerupe contactul cu aerul proaspăt şi arderea încetează, rămânând combustibil nears. La viteze relative mari, această anvelopă este suflată, arderea putând decurge normal şi complet.
4. **Tirajul.** La tiraj natural, viteza aerului este mică şi scad posibilitățile de amestecare. Dacă tirajul este forțat, viteza relativă este mare şi amestecarea este mai bună.

---

[1] Aerul primar este aerul care se amestecă cu combustibilul în arzător. Aerul secundar este aerul care difuzează în flacără, provenind din exteriorul acesteia (mediul în care pătrunde flacăra).

Arderea în condiții stoechiometrice este o ardere în condiții ideale, procentul de CO_2 în gazele de ardere fiind maxim. Rezultă deci că proporția în care dioxidul de carbon este prezent în produșii de ardere poate constitui un indicator al calității arderii. Explicația constă în aceea că este mult mai puțin probabil ca hidrogenul de constituție al combustibilului să ardă incomplet, deoarece atomii de hidrogen sunt mult mai mobili, au viteze mai mari şi deci probabilitatea de combinare cu oxigenul din aer este mult mai mare. Carbonul însă arde mai greu, motiv pentru care arderea incompletă are loc cu un grad maxim de probabilitate datorită acestuia.

Furnizând aerul minim necesar, arderea în condiții reale va fi cu siguranță incompletă datorită amestecării insuficiente şi de aceea este necesară suplimentarea cantității de aer de ardere astfel încât combustia să decurgă complet. Excesul de aer trebuie să fie minim, deoarece determină o scădere a temperaturii adiabatice de ardere. Principala cauză a arderii incomplete este amestecarea insuficientă, care face ca în unele regiuni ale volumului în care are loc combustia, să fie deficit de aer (amestecul este bogat), în timp ce în alte regiuni, amestecul este sărac (exces prea mare de aer). Cum timpul de rezidență a particulei de combustibil în volumul de ardere este finit, fracțiuni de combustibil (în cazul cel mai rău) părăsesc incinta fără să fi ars (de exemplu la arderea cărbunelui-bulgări pe grătar), sau reacțiile de ardere se opresc la stadii intermediare, fără a se ajunge integral la produşii finali (de exemplu, arderea carbonului se opreşte parțial la stadiul intermediar de monoxid de carbon). De aceea, prezența monoxidului de carbon în gazele de ardere este semnul incontestabil că arderea a fost incompletă. Figura 7.1. ilustrează relația care se stabileşte între excesul de aer şi compoziția procentuală (în volume) a gazelor de ardere în ceea ce priveşte oxigenul, dioxidul de carbon şi monoxidul de carbon.

Funcționarea instalației de ardere la maximum posibil de eficiență înseamnă găsirea optimului dintre două efecte contradictorii:

- exces de aer insuficient, care conduce la ardere incompletă;
- exces de aer prea mare, care face ca arderea să fie completă, dar scade temperatura adiabatică de ardere.

Aşa cum am afirmat mai sus, pe instalația reală, determinarea procentului de dioxid de carbon ar putea da indicații asupra excesului de aer, dar metoda nu este utilizată deoarece, aşa cum se observă în Fig. 7.2., o ardere cu amestec bogat ar indica procentul de CO_2 caracteristic unei arderi complete cu exces de aer. O orizontală corespunzând procentului respectiv de CO_2 intersectează cele două ramuri ale curbei dioxidului de carbon în două puncte, deci simultan pentru deficit de aer şi pentru exces de aer. Dacă însă se trasează curba procentului de oxigen, atunci nedeterminarea nu se mai manifestă, deoarece la arderea cu amestec bogat gazele de ardere nu conțin oxigen, pe când la arderea cu exces de aer, în produşii de ardere se va găsi O_2 într-un procent proporțional cu excesul de aer.

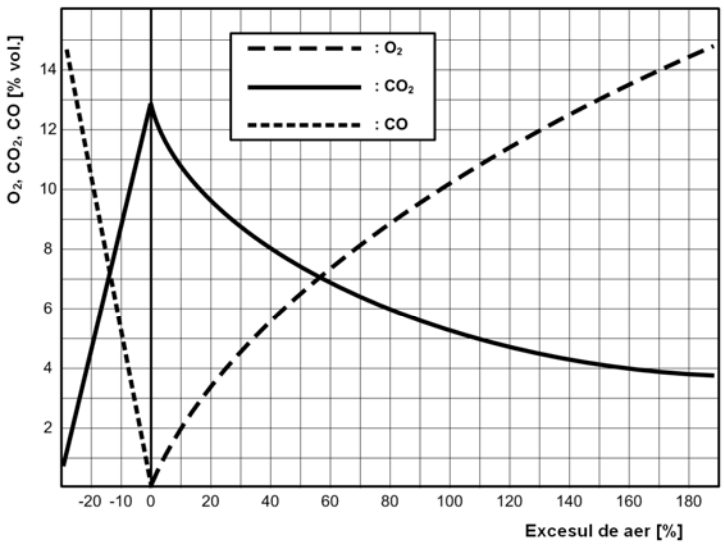


Fig. 7.1. Variația procentelor volumice de O_2, CO_2 și CO în gazele de ardere

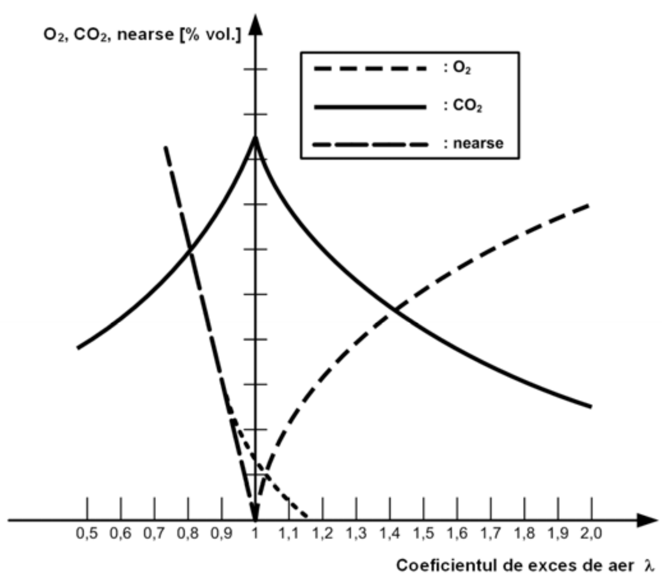


Fig. 7.2. Variația procentelor volumice de O_2, CO și nearse în gazele de ardere

Pe aceeaşi figură, curba punctată fin care se desprinde din dreapta teoretică reprezentând procentul de elemente combustibile rămase nearse, descrie condiţiile reale. Această curbă arată că este necesar un mic exces de aer pentru ca elementele nearse să ardă complet, fapt explicabil prin condiţiile concrete în care se realizează amestecarea aer-combustibil (care este imperfectă).

Figura 7.3. prezintă curbele procentajelor de O_2 şi CO_2 pentru diverse tipuri de combustibili, funcţie de coeficientul de exces de aer λ.

7.2. CONTROLUL ANALITIC AL PROCESULUI DE ARDERE

În condiţiile reale de exploatare, determinarea prin calcul a componentelor procesului de ardere (cantităţi de aer şi de gaze de ardere, coeficient de exces de aer) plecând de la compoziţia combustibilului este imposibilă, deoarece arderea este incompletă şi nu se cunosc pierderile. Din acest motiv, calculul acestor componente trebuie să aibă ca date de plecare atât compoziţia combustibilului, cât şi valorile măsurate ale componentelor gazelor de ardere. În cele ce urmează, vom detalia metodologia de calcul analitic al componentelor procesului de ardere în condiţii reale în cele două cazuri: pentru combustibilii solizi şi lichizi şi pentru combustibilii gazoşi.

7.2.1. Combustibili solizi şi lichizi

7.2.1.1. Calculul volumului gazelor de ardere

Calculul volumului de gaze de ardere uscate

Se pleacă de la reacţiile posibile de oxidare a carbonului:

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \tag{7.1}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{7.2}$$

Deasemeni, se consideră şi posibilele reacţii de formare de hidrocarburi, dar se neglijează formarea hidrocarburilor superioare metanului:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \tag{7.3}$$

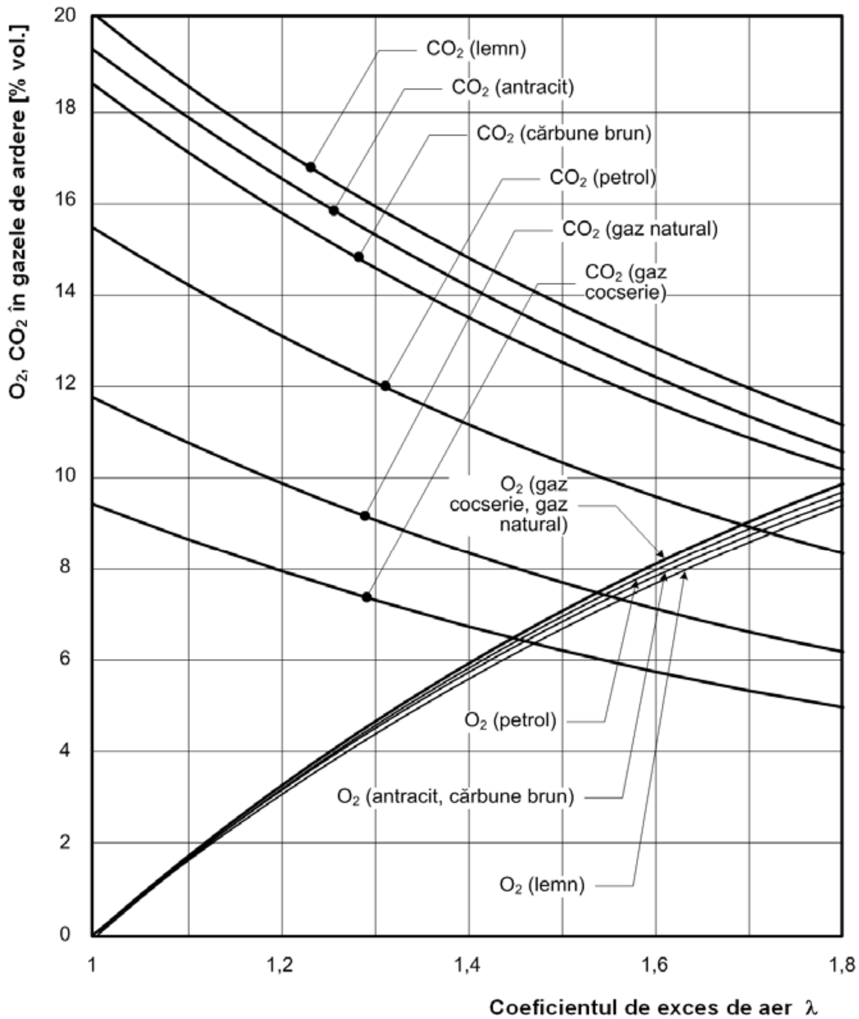


Fig. 7.3. Variația procentelor volumice de O_2 și CO_2 în gazele de ardere funcție de excesul de aer la arderea diverşilor combustibili

Volumele de compuşi care se formează în condiţiile arderii stoechiometrice dacă întreaga cantitate de carbon de constituţie $\frac{C^i}{100}$ din combustibil s-ar transforma <u>numai</u> în CO, în CO_2, sau în CH_4, sunt:

$$V^0_{CO} = 1,8678\frac{C^i}{100} = \frac{1}{0,536}\frac{C^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\,CO}{kg\,cb}\right] \tag{7.4}$$

$$V^0_{CO_2} = 1,8678\frac{C^i}{100} = \frac{1}{0,536}\frac{C^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\,CO_2}{kg\,cb}\right] \tag{7.5}$$

$$V^0_{CH_4} = 1,8678\frac{C^i}{100} = \frac{1}{0,536}\frac{C^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\,CH_4}{kg\,cb}\right] \tag{7.6}$$

În realitate carbonul din combustibil se transformă în CO, CO_2 şi CH_4 respectiv în proporţiile x_{CO}, x_{CO_2} şi x_{CH_4} a căror sumă este egală cu unitatea şi prin urmare, volumele produşilor carbonului vor fi:

$$V_{CO} = x_{CO}V^0_{CO} = 1,8678\,x_{CO}\frac{C^i}{100} = \frac{1}{0,536}x_{CO}\frac{C^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\,CO}{kg\,cb}\right] \tag{7.7}$$

$$V_{CO_2} = x_{CO_2}V^0_{CO_2} = 1,8678\,x_{CO_2}\frac{C^i}{100} = \frac{1}{0,536}x_{CO_2}\frac{C^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\,CO_2}{kg\,cb}\right] \tag{7.8}$$

$$V_{CH_4} = x_{CH_4}V^0_{CH_4} = 1,8678\,x_{CH_4}\frac{C^i}{100} = \frac{1}{0,536}x_{CH_4}\frac{C^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\,CH_4}{kg\,cb}\right] \tag{7.9}$$

La combustibilii care conțin sulf, se calculează *carbonul redus* $\frac{K^i}{100}$, care simplifică calculele prin includerea sulfului:

$$\frac{K^i}{100} = \frac{C^i}{100} + 0{,}375\frac{S^i}{100} \tag{7.10}$$

şi atunci, în loc de volumul de dioxid de carbon V_{CO_2}, se calculează volumul V_{RO_2} de gaze triatomice.

Fie mai departe compoziția procentuală a gazelor de ardere rezultată în urma prelevării unei mostre de gaze şi a analizei acesteia. Vom nota procentul volumic al unui component prin formula chimică a componentului respectiv. Pot surveni următoarele trei situații:

a) Ardere teoretică (stoechiometrică)

Componentele găsite în gazele de ardere sunt dioxidul de carbon, dioxidul de sulf şi azotul. Compoziția gazelor de ardere va fi:

$$CO_2 + SO_2 + N_2 = 100\% \tag{7.11}$$

b) Ardere reală completă

Deoarece în acest caz arderea se face cu exces de aer, la componentele de la arderea teoretică se adaugă oxigenul. Compoziția gazelor de ardere va fi:

$$CO_2 + SO_2 + O_2 + N_2 = 100\% \tag{7.12}$$

c) Ardere reală incompletă

Arderea fiind incompletă, la produşii din cazul arderii reale complete se adaugă monoxidul de carbon, hidrogenul şi metanul. Compoziția gazelor de ardere este:

$$CO_2 + SO_2 + CO + H_2 + CH_4 + O_2 + N_2 = 100\% \tag{7.13}$$

În ecuațiile (7.11) ... (7.13) înlocuim procentajele dioxidului de carbon şi al dioxidului de sulf cu cel al gazelor triatomice:

$$CO_2 + SO_2 = RO_2 \tag{7.14}$$

Volumul produşilor carbonului va fi atunci:

$$V_{RO_2} + V_{CO} + V_{CH_4} = 1,8678\frac{K^i}{100} = \frac{1}{0,536}\cdot\frac{K^i}{100} \quad \left[\frac{m^3}{kg\,cb}\right] \tag{7.15}$$

Notând cu V_{gu}^{inc} volumul gazelor de ardere uscate la arderea incompletă exprimat în $\left[\frac{m^3}{kg\,cb}\right]$, atunci volumele produşilor carbonului se pot scrie funcție de compoziția gazelor de ardere astfel:

$$V_{RO_2} = \frac{RO_2}{100}V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\,RO_2}{kg\,cb}\right] \tag{7.16}$$

$$V_{CO} = \frac{CO}{100}V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\,CO}{kg\,cb}\right] \tag{7.17}$$

$$V_{CH_4} = \frac{CH_4}{100}V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\,CH_4}{kg\,cb}\right] \tag{7.18}$$

Astfel, ecuația (7.15) devine:

$$\frac{RO_2}{100}V_{ga,u}^{inc} + \frac{CO}{100}V_{ga,u}^{inc} + \frac{CH_4}{100}V_{ga,u}^{inc} = \frac{1}{0,536}\cdot\frac{K^i}{100} \quad \left[\frac{m^3}{kg\,cb}\right] \tag{7.19}$$

iar volumul gazelor de ardere uscate la arderea incompletă se poate scrie:

$$V_{gu}^{inc} = \frac{K^i}{0,536\left(RO_2 + CO + CH_4\right)} \quad \left[\frac{m^3\,gu}{kg\,cb}\right] \tag{7.20}$$

Dacă arderea este reală şi completă, ecuația (7.20) devine:

$$V_{gu} = \frac{K^i}{0,536\,RO_2} \quad \left[\frac{m^3\,gu}{kg\,cb}\right] \tag{7.21}$$

iar dacă este teoretică, atunci volumul teoretic de gaze de ardere uscate este:

$$V_{gu}^0 = \frac{K^i}{0,536\,RO_2^{max}} \quad \left[\frac{m^3\,gu}{kg\,cb}\right] \tag{7.22}$$

Pentru determinarea volumului gazelor de ardere mai trebuie calculat volumul vaporilor de apă. Aceştia rezultă din:

- arderea hidrogenului de constituție al combustibilului $\left(\frac{H^i}{100}\right)$;
- umiditatea totală W_t a combustibilului;
- umiditatea atmosferică x.

Calculul volumului de vapori de apă din gazele de ardere, provenit din arderea hidrogenului de constituţie

La arderea incompletă, nu tot hidrogenul de constituție se transformă în apă, o parte regăsindu-se in gazele de ardere sub formă de hidrogen molecular şi de metan (acesta din urmă rezultând din recombinări ale hidrogenului cu carbonul) – vezi ecuația (7.13). Fie V_{H_2O,H_2}^{inc} volumul de vapori de apă rezultat la arderea incompletă prin combustia hidrogenului de constituție, exprimat în $\left[\frac{m^3\,H_2O}{kg\,cb}\right]$.

Acesta reprezintă diferența dintre volumul teoretic de vapori de apă rezultat la arderea stoechiometrică $\left(V_{H_2O}^0\right)$ a hidrogenului şi suma volumelor de hidrogen

$\left(V_{H_2}^{gu}\right)$ şi de metan $\left(V_{CH_4}^{gu}\right)$ din gazele de ardere uscate:

$$V_{H_2O,H_2}^{inc} = V_{H_2O}^{0} - \left(V_{H_2}^{gu} + V_{CH_4}^{gu}\right) \quad \left[\frac{m^3\,H_2O}{kg\,cb}\right] \qquad (7.23)$$

Deoarece în ecuația (7.23) volumele din paranteză au alte unități de măsură decât volumele de vapori de apă, ele trebuie amplificate cu nişte factori astfel încât ecuația să fie omogenă dimensional.

Astfel volumul $V_{H_2}^{gu}$, exprimat în $\left[\frac{m^3\,H_2}{m^3\,gu}\right]$, trebuie amplificat cu raportul $\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{H_2O}}$ măsurat în $\left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,H_2}\right]$, iar volumul $V_{CH_4}^{gu}$, exprimat în $\left[\frac{m^3\,CH_4}{m^3\,gu}\right]$, va trebui amplificat cu raportul $\frac{\rho_{CH_4}}{\rho_{H_2O}}$, exprimat în $\left[\frac{m^3\,H_2O}{m^3\,CH_4}\right]$. Ecuația (7.23) scrisă acum corect dimensional devine:

$$V_{H_2O,H_2}^{inc} = V_{H_2O}^{0} - \left(\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{H_2O}} \cdot V_{H_2}^{gu} + \frac{\rho_{CH_4}}{\rho_{H_2O}} \cdot V_{CH_4}^{gu}\right) \quad \left[\frac{m^3\,H_2O}{kg\,cb}\right] \qquad (7.24)$$

Ținând cont de ecuația (4.26), volumul $V_{H_2O}^{0}$ se scrie:

$$V_{H_2O}^{0} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{9 \cdot \frac{H^i}{100}}{\rho_{H_2O}} = 9\frac{H^i}{100 \cdot \rho_{H_2O}} \quad \left[\frac{m^3\,H_2O}{kg\,cb}\right] \qquad (7.25)$$

Volumul de hidrogen din gazele de ardere uscate se determină astfel:

$$\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{H_2O}} \cdot V_{H_2}^{gu} = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{H_2O}} \cdot \frac{H_2}{100} \cdot V_{gu}^{inc} = \\ = \frac{1}{100 \cdot \rho_{H_2O}} \cdot \rho_{H_2} \cdot H_2 \cdot V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{kg\, cb}\right] \tag{7.26}$$

În mod similar se calculează volumul de metan din gazele de ardere uscate:

$$\frac{\rho_{CH_4}}{\rho_{H_2O}} \cdot V_{CH_4}^{gu} = \frac{\rho_{CH_4}}{\rho_{H_2O}} \cdot \frac{CH_4}{100} \cdot V_{gu}^{inc} = \\ = \frac{1}{100 \cdot \rho_{H_2O}} \cdot \rho_{CH_4} \cdot CH_4 \cdot V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{kg\, cb}\right] \tag{7.27}$$

Reamintim că în ecuațiile (7.26) şi (7.27), H_2 şi CH_4 reprezintă respectiv procentele volumice ale hidrogenului şi metanului din gazele de ardere uscate (vezi şi ecuația (7.13)).

Ecuația (7.24) devine:

$$V_{H_2O,H_2}^{inc} = 9\frac{H^i}{100 \cdot \rho_{H_2O}} - \frac{1}{100 \cdot \rho_{H_2O}} \cdot \left(\rho_{H_2} \cdot H_2 + \rho_{CH_4} \cdot CH_4\right) \cdot V_{gu}^{inc} = \\ \frac{9}{100 \cdot \rho_{H_2O}}\left[H^i - \frac{1}{9} \cdot \left(\rho_{H_2} \cdot H_2 + \rho_{CH_4} \cdot CH_4\right) \cdot V_{gu}^{inc}\right] \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{kg\, cb}\right] \tag{7.28}$$

Cum densitatea se determină cu relația $\rho = \frac{\mu}{\mathscr{V}_0}$, atunci

$$\rho_{H_2O} = \frac{\mu_{H_2O}}{\mathscr{V}_0} = \frac{18,016}{22,414} = 0,804\,\frac{kg}{m_N^3} \tag{7.29}$$

$$\rho_{H_2} = \frac{\mu_{H_2}}{\mathcal{V}_0} = \frac{2}{22,414} = 0,09 \frac{kg}{m_N^3} \tag{7.30}$$

$$\rho_{CH_4} = \frac{\mu_{CH_4}}{\mathcal{V}_0} = \frac{16}{22,414} = 0,714 \frac{kg}{m_N^3} \tag{7.31}$$

Făcând înlocuirile şi calculele numerice şi ţinând cont de ecuaţia (7.20), ecuaţia (7.28) devine:

$$V_{H_2O,H_2}^{inc} = 0,112 \cdot \left[H^i - 0,01 \cdot \frac{H_2 + 8 \cdot CH_4}{0,536\left(RO_2 + CO + CH_4\right)} \cdot K^i \right] \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{kg\, cb} \right] \tag{7.32}$$

Calculul volumului vaporilor de apă provenit din umiditatea combustibilului

Volumul V_{H_2O,W_t}^{inc} de vapori de apă rezultaţi din umiditatea W_t a combustibilului se calculează cu relaţia:

$$V_{H_2O,W_t}^{inc} = \frac{1}{\rho_{H_2O}} \cdot \frac{W_t}{100} = \frac{W_t}{80,4} \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{kg\, cb} \right] \tag{7.33}$$

Calculul volumului de vapori de apă din gazele de ardere, proveniţi din umiditatea atmosferică

Sursa acestor vapori este umiditatea x a aerului $V_{aer\,umed}^{inc}$ consumat la arderea incompletă a combustibilului. Volumul $V_{H_2O,x}^{inc}$ de vapori rezultaţi din vaporizarea umidităţii atmosferice se calculează cu relaţia:

$$V_{H_2O,x}^{inc} = 1,61 \cdot x \cdot V_{aer\,umed}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{kg\, cb} \right] \tag{7.34}$$

Calculul volumului total de vapori de apă din gazele de ardere

Volumul total de vapori de apă $V_{H_2O}^{inc}$ din gazele de ardere rezultate în urma arderii incomplete a combustibilului se obține însumând volumele date de ecuațiile (7.32), (7.33) şi (7.34):

$$
\begin{aligned}
V_{H_2O}^{inc} &= V_{H_2O,H_2}^{inc} + V_{H_2O,W_t}^{inc} + V_{H_2O,x}^{inc} = \\
&= 0{,}112 \cdot \left[H^i - 0{,}01 \cdot \frac{H_2 + 8 \cdot CH_4}{0{,}536\left(RO_2 + CO + CH_4\right)} \cdot K^i \right] + \\
&+ \frac{W_t}{80{,}4} + 1{,}61 \cdot x \cdot V_{aer\,umed}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\,H_2O}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{7.35}
$$

Calculul volumului total al gazelor de ardere

Adunând volumele gazelor de ardere uscate şi al vaporilor de apă, se obține volumul total al gazelor de ardere la arderea incompletă:

$$
\begin{aligned}
V_{ga}^{inc} &= V_{gu}^{inc} + V_{H_2O}^{inc} = \frac{K^i}{0{,}536\left(RO_2 + CO + CH_4\right)} + \\
&+ 0{,}112 \cdot \left[H^i - 0{,}01 \cdot \frac{H_2 + 8 \cdot CH_4}{0{,}536\left(RO_2 + CO + CH_4\right)} \cdot K^i \right] + \\
&+ \frac{W_t}{80{,}4} + 1{,}61 \cdot x \cdot V_{aer\,umed}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\,ga}{kg\,cb}\right]
\end{aligned}
\tag{7.36}
$$

7.2.1.2. Calculul volumului de aer consumat în procesul de ardere incompletă

Plecând de la analiza gazelor de ardere, se poate determina volumul V_a^{inc} de aer uscat consumat în procesul de ardere incompletă. Determinarea acestuia are ca punct de plecare volumul de azot $V_{N_2}^{inc}$ din gazele de ardere:

$$V_{N_2}^{inc} = 0,79 \cdot V_a^{inc} + 0,8 \cdot \frac{N^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb}\right] \tag{7.37}$$

Pe de altă parte:

$$V_{N_2}^{inc} = \frac{N_2}{100} \cdot V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb}\right] \tag{7.38}$$

iar

$$N_2 = 100 - \left(RO_2 + CO + H_2 + CH_4 + O_2\right) \quad [\%] \tag{7.39}$$

deci:

$$V_{N_2}^{inc} = \frac{100 - \left(RO_2 + CO + H_2 + CH_4 + O_2\right)}{100} \cdot V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb}\right] \tag{7.40}$$

Egalând ecuațiile (7.37) şi (7.40) şi înlocuind V_{gu}^{inc} din ecuația (7.20), după o serie de calcule algebrice elementare, se obține:

$$V_a^{inc} = 0,0236 \cdot K^i \cdot \frac{100 - \left(RO_2 + CO + H_2 + CH_4 + O_2\right)}{RO_2 + CO + CH_4} - 0,01 \cdot N^i \quad \left[\frac{m^3\, aer\, uscat}{kg\, cb}\right] \tag{7.41}$$

Volumul de aer umed se determină cu ecuația:

$$V_{aer\, umed}^{inc} = \left(1 + 1,61 \cdot x\right) \cdot V_a^{inc} \left[\frac{m^3\, aer\, umed}{kg\, cb}\right] \tag{7.42}$$

7.2.1.3. Calculul coeficientului de exces de aer

În calculul coeficientului de exces de aer la arderea reală (incompletă), se pleacă de la relația de definiție a acestuia;

$$\lambda = \frac{V_a}{V_a^0} = \frac{V_{N_2,a}}{V_{N_2,a}^0} = \frac{N_{2,a}}{N_{2,a}^0} \qquad (7.43)$$

unde: $V_{N_2,a}$ este volumul de azot din aerul uscat real V_a;

$V_{N_2,a}^0$ este volumul de azot din aerul uscat minim V_a^0;

$N_{2,a}$ este procentul de azot din aerul uscat real: $N_{2,a} = \frac{V_{N_{2,a}}}{V_a} \cdot 100$;

$N_{2,a}^0$ este procentul de azot din volumul de aer uscat minim necesar arderii:

$N_{2,a}^0 = \frac{V_{N_2,a}^0}{V_a^0} \cdot 100$.

Volumul $V_{N_2,a}$ de azot din aerul uscat real rezultă ca sumă dintre volumul $V_{N_2,a}^0$ de azot din aerul minim şi volumul $V_{N_2,a}^{exces}$ de azot din excesul de aer:

$$V_{N_2,a} = V_{N_2,a}^0 + V_{N_2,a}^{exces} \quad \left[\frac{m^3\,N_2}{kg\,cb}\right] \qquad (7.44)$$

de unde:

$$V_{N_2,a}^0 = V_{N_2,a} - V_{N_2,a}^{exces} \quad \left[\frac{m^3\,N_2}{kg\,cb}\right] \qquad (7.45)$$

Volumul de azot din excesul de aer se determină ținând cont de proporția oxigen-azot din aer:

$$V_{N_2,a}^{exces} = \frac{79}{21} V_{O_2,a}^{exces} = 3,76 \cdot V_{O_2,a}^{exces} \quad \left[\frac{m^3\,N_2}{kg\,cb}\right] \qquad (7.46)$$

Cu ecuațiile (7.45) şi (7.46), coeficientul de exces de aer dat de ecuația (7.43) devine:

$$\lambda = \frac{V_{N_2,a}}{V^0_{N_2,a}} = \frac{V_{N_2,a}}{V_{N_2,a} - \frac{79}{21} V^{exces}_{O_2,a}} = \frac{21}{21 - 79 \frac{V^{exces}_{O_2,a}}{V_{N_2,a}}} = \frac{1}{1 - 3,76 \cdot \frac{V^{exces}_{O_2,a}}{V_{N_2,a}}} \quad (7.47)$$

Volumul $V^{exces}_{O_2,a}$ de oxigen din excesul de aer se determină scăzând volumul de oxigen care ar fi trebuit să participe la arderea monoxidului de carbon, a hidrogenului şi a metanului, din volumul V_{O_2} de oxigen din gazele de ardere calculat pe baza măsurării compoziției acestora cu un analizor de gaze:

$$V^{exces}_{O_2,a} = V_{O_2} - \left(0,5 \cdot V_{CO} + 0,5 \cdot V_{H_2} + 2 \cdot CH_4\right) \quad \left[\frac{m^3\, O_2}{kg\, cb}\right] \quad (7.48)$$

Ținând cont de ecuația (4.55), $V_{N_2,a}$ se poate calcula cu relația:

$$V_{N_2,a} = V_{N_2} - 0,8 \frac{N^i}{100} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb}\right] \quad (7.49)$$

unde V_{N_2} este volumul de azot din gazele de ardere calculat pe baza compoziției măsurate a acestora.

Se înlocuiesc în ecuația (7.47) mărimile date de ecuațiile (7.48) şi (7.49) şi se ține cont că:

$$V_{O_2} = \frac{O_2}{100} V^{inc}_{gu} \quad (7.50)$$

$$V_{N_2} = \frac{100 - \left(RO_2 + CO + H_2 + CH_4 + O_2\right)}{100} V^{inc}_{gu} \quad (7.51)$$

iar V_{gu}^{inc} este dat de ecuația (7.20).

Rezultă:

$$\lambda = \frac{1}{1-3,76\dfrac{O_2-\left(0,5CO+0,5H_2+2CH_4\right)}{100-\left(RO_2+CO+H_2+CH_4+O_2\right)-0,429\dfrac{N^i}{K^i}\left(RO_2+CO+CH_4\right)}} \qquad (7.52)$$

Dacă azotul de constituție este neglijabil ($N^i \cong 0$), atunci ecuația (7.52) devine:

$$\lambda = \frac{1}{1-3,76\dfrac{O_2-\left(0,5CO+0,5H_2+2CH_4\right)}{100-\left(RO_2+CO+H_2+CH_4+O_2\right)}} \qquad (7.53)$$

Atunci când, in plus, hidrogenul și metanul din gazele de ardere sunt în proporții neglijabile, expresia coeficientului de exces de aer capătă forma:

$$\lambda = \frac{1}{1-3,76\dfrac{O_2-0,5CO}{100-\left(RO_2+CO+O_2\right)}} \qquad (7.54)$$

La arderea completă (CO = 0):

$$\lambda = \frac{1}{1-3,76\dfrac{O_2}{100-\left(RO_2+O_2\right)}} \qquad (7.55)$$

7.2.2. Combustibili gazoşi

7.2.2.1. Calculul volumului gazelor de ardere

Se consideră compoziția combustibilului gazos care arde:

$$CO^i + CO_2^i + H_2^i + H_2S^i + CH_4^i + \sum(C_mH_n)^i + \\ +O_2^i + N_2^i + W_t^i = 100\,\% \qquad (7.56)$$

În tabelul de mai jos sunt sistematizate componentele la intrare (în combustibil) şi la ieşire (în gazele de ardere – nu se ia în considerare posibila prezenţă în gazele de ardere a hidrocarburilor superioare):

Tab. 7.1. Componente ale combustibilului şi gazelor de ardere

La intrare (combustibil)	La ieşire (gazele de ardere)
CO^i	CO_2 (ardere)
	CO^i (nears – ardere incompletă)
CO_2^i	CO_2
CH_4^i	$CO_2 + H_2O$ (ardere)
	CH_4 (nears – ardere incompletă)
H_2S^i	$SO_2 + H_2O$ (ardere)
	H_2S (nears – ardere incompletă)
$\sum(C_mH_n)^i$	$m \cdot CO_2 + \frac{n}{2} \cdot H_2O$ (ardere)

Calculul volumului de gaze de ardere uscate

Plecând de la compoziţia combustibilului şi a gazelor de ardere şi făcând raţionamente similare celor de la combustibilii solizi şi lichizi, se obţine expresia:

$$V_{gu}^{inc} = \frac{CO_2^i + CO^i + CH_4^i + H_2S^i + \sum m \cdot C_mH_n^i}{RO_2 + CO + CH_4} \quad \left[\frac{m^3\,gu}{m^3\,cb}\right] \qquad (7.57)$$

Calculul volumului total de vapori de apă din gazele de ardere

La arderea unui metru cub de combustibil rezultă următorul volum de vapori de apă în gazele de ardere:

$$V_{H_2O}^{inc} = \frac{1}{100} \cdot \left[\left(H_2^i + 2CH_4^i + \sum \frac{n}{2} C_m H_n^i \right) - \frac{H_2 + CH_4}{\left(RO_2 + CO + CH_4 \right)} \cdot \right.$$
$$\left. \cdot \left(CO_2^i + CO^i + CH_4^i + H_2S^i + \sum m \cdot C_m H_n^i \right) + W_t^i \right] + 1{,}61 \cdot x \cdot V_a^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, H_2O}{m^3\, cb} \right] \tag{7.58}$$

Volumul gazelor de ardere la arderea incompletă a combustibilului gazos se determină însumând volumul gazelor de ardere uscate şi al vaporilor de apă:

$$V_{ga}^{inc} = V_{gu}^{inc} + V_{H_2O}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, ga}{m^3\, cb} \right] \tag{7.59}$$

7.2.2.2. Calculul volumului de aer consumat la arderea incompletă

Relația de calcul a volumului de aer uscat este:

$$V_{H_2O}^{inc} = \frac{100 - \left(RO_2 + CO + CH_4 + H_2 + O_2 \right)}{0{,}79 \cdot \left(RO_2 + CO + CH_4 \right)} \cdot \left(CO_2^i + CO^i + CH_4^i + \right.$$
$$\left. + H_2S^i + \sum m \cdot C_m H_n^i \right) - \frac{N_2^i}{79} \quad \left[\frac{m^3\, aer\ uscat}{m^3\, cb} \right] \tag{7.60}$$

Volumul de aer umed se determină cu ecuația:

$$V_{aer\, umed}^{inc} = \left(1 + 1{,}61 \cdot x \right) \cdot V_a^{inc} \left[\frac{m^3\, aer\, umed}{m^3\, cb} \right] \tag{7.61}$$

7.2.2.2.3. Calculul coeficientului de exces de aer

Determinarea expresiei de calcul a coeficientului de exces de aer în cazul combustibililor gazoşi se face prin raționamente similare celor de la combustibilii solizi şi lichizi.

Se obține următoarea expresie:

$$\lambda=\frac{1}{1-3,76\dfrac{O_2-\left(0,5CO+0,5H_2+2CH_4\right)}{100-\left(RO_2+CO+CH_4+H_2+O_2\right)-\dfrac{N_2^i}{CO_2^i+CO^i+CH_4^i++H_2S^i+\sum m\cdot C_mH_n^i}\cdot\left(RO_2+CO+CH_4\right)}}$$

(7.62)

7.3. CONTROLUL ARDERII PE CALE GRAFICĂ. TRIUNGHIUL ARDERII

Metoda grafică de control al arderii se bazează, la fel ca şi cea analitică, pe determinarea compoziţiei gazelor de ardere cu ajutorul analizoarelor de gaze, dar este mult mai puţin laborioasă decât aceasta. Scopul urmărit este acelaşi: determinarea coeficientului real de exces de aer şi deci stabilirea regimului real de funcţionare a instalaţiei de ardere.

Controlul grafic al arderii se face pe o diagramă special construită pentru fiecare combustibil în parte, numită *triunghi al arderii* sau diagrama Ostwald.

7.3.1. Bazele teoretice ale construcţiei diagramei Ostwald

Triunghiul arderii se construieşte pe baza datelor experimentale culese la arderea combustibilului respectiv în diverse regimuri de ardere. Pe baza acestor date şi a relaţiilor de calcul care vor fi deduse mai departe, se poate construi diagrama Ostwald a combustibilului, care constituie un instrument extrem de util la analiza şi interpretarea informaţiilor privitoare la arderea acestuia în condiţii reale.

Calculele sunt mai departe exemplificate pentru cazul combustibililor solizi sau lichizi.

Fie un combustibil solid sau lichid care arde incomplet. Presupunem că procentajele metanului şi hidrocarburilor superioare în gazele de ardere sunt neglijabile. Scopul urmărit este acela de a găsi o relaţie între procentajele de O_2, CO_2 şi CO din gazele de ardere, care să permită trasarea unor curbe parametrice. Pentru aceasta, se pleacă de la volumul de azot din gazele de ardere, care este egal cu volumul de azot din aerul uscat real:

$$V_{N_2,a}=\frac{79}{21}V_{O_2,a}=3,76V_{O_2,a}\quad\left[\frac{m^3\,N_2}{kg\,cb}\right] \tag{7.63}$$

Se ştie însă că volumul $V_{O_2,a}$ de oxigen din aerul uscat are drept componente următoarele volume (mai puțin oxigenul de constituție O^i):

– V_{O_2} : volumul de oxigen rămas ca urmare a arderii incomplete, împreună cu cel provenit din excesul de aer. Acest oxigen se regăseşte ca atare în gazele de ardere;
– $V_{O_2}^{CO}$: volumul de oxigen consumat pentru arderea incompletă a carbonului;
– $V_{O_2}^{CO_2}$: volumul de oxigen consumat pentru arderea completă a carbonului;
– $V_{O_2}^{SO_2}$: volumul de oxigen consumat pentru arderea sulfului;
– $V_{O_2}^{H_2O}$: volumul de oxigen consumat pentru arderea hidrogenului;

Prin urmare, se poate scrie următoarea relație:

$$V_{N_2,a} = 3,76 V_{O_2,a} = 3,76\left(V_{O_2} + V_{O_2}^{CO} + V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{H_2O} - V_{O^i}\right) \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb}\right] \quad (7.64)$$

Volumele din paranteză, care reprezintă oxigen consumat la arderea carbonului şi a sulfului (care produce gazele triatomice RO_2) precum şi a monoxidului de carbon, se scriu din ecuațiile de ardere şi se înlocuiesc în ecuația (7.64):

$$V_{N_2,a} = 3,76 V_{O_2,a} = 3,76\left(V_{O_2} + V_{RO_2} + 0,5 V_{CO} + V_{O_2}^{H_2O} - V_{O^i}\right) \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb}\right] \quad (7.65)$$

Volumul de oxigen necesar arderii hidrogenului de constituție H^i se determină din ecuația de ardere:

$$\frac{H^i}{100}\ kg\ \frac{H_2}{kg\ cb} + \frac{1}{4}\cdot\frac{H^i}{100}\cdot 22,414\ \frac{m^3\ O_2}{kg\ cb} \rightarrow \frac{1}{2}\cdot\frac{H^i}{100}\cdot 22,414\ \frac{m^3\ H_2O}{kg\ cb} \quad (7.66)$$

Rezultă:

$$V_{O_2}^{H_2O} = \frac{1}{4} \cdot \frac{H^i}{100} \cdot 22,414 \quad \left[\frac{m^3\ O_2}{kg\ cb}\right] \tag{7.67}$$

Cum:

$$V_{O^i} = \frac{1}{32} \cdot \frac{O^i}{100} \cdot 22,414 \quad \left[\frac{m^3\ O_2}{kg\ cb}\right] \tag{7.68}$$

se obține următoarea relație:

$$V_{O_2}^{H_2O} - V_{O^i} = \frac{5,6}{100}\left(H^i - \frac{O^i}{8}\right) \quad \left[\frac{m^3\ O_2}{kg\ cb}\right] \tag{7.69}$$

Ecuația (7.65) devine:

$$V_{N_2,a} = 3,76\left[V_{O_2} + V_{RO_2} + 0,5V_{CO} + \frac{5,6}{100}\left(H^i - \frac{O^i}{8}\right)\right] \quad \left[\frac{m^3\ N_2}{kg\, cb}\right] \tag{7.70}$$

Pe de altă parte:

$$\begin{aligned} V_{O_2} &= \frac{O_2}{100} V_{gu}^{inc} \\ V_{RO_2} &= \frac{RO_2}{100} V_{gu}^{inc} \\ V_{CO} &= \frac{CO}{100} V_{gu}^{inc} \\ V_{N_{2,a}} &= \frac{N_{2,a}}{100} V_{gu}^{inc} \end{aligned} \tag{7.71}$$

şi atunci:

$$V_{N_2,a} = \frac{N_{2,a}}{100} V_{gu}^{inc} = \frac{3,76}{100}\left(O_2 + RO_2 + 0,5 \cdot CO + 5,6 \cdot \frac{H^i - \frac{O^i}{8}}{V_{gu}^{inc}} \right) \cdot V_{gu}^{inc} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb} \right] \tag{7.72}$$

Făcând simplificarea şi ținând cont că

$$V_{gu}^{inc} = \frac{K^i}{0,536\left(RO_2 + CO\right)} \quad \left[\frac{m^3\, gu}{kg\, cb} \right] \tag{7.73}$$

unde – așa cum am presupus la început – se neglijează prezența în gazele de ardere a metanului şi hidrocarburilor superioare, rezultă:

$$N_{2,a} = 3,76\left(O_2 + RO_2 + 0,5 \cdot CO + 3 \cdot \frac{H^i - \frac{O^i}{8}}{K^i}\left(RO_2 + CO\right) \right) \quad [\%] \tag{7.74}$$

Azotul care se găseşte în gazele de ardere provine din două surse:

– azotul din aerul de ardere $V_{N_2,a}$ dat de ecuația (7.72);
– azotul de constituție al combustibilului V_{N^i} dat de ecuația:

$$\begin{aligned} V_{N^i} &= \frac{1}{\rho_{N_2}} \cdot \frac{N^i}{100} = \frac{1}{\rho_{N_2}} \cdot \frac{N^i}{100} \cdot \frac{V_{gu}^{inc}}{V_{gu}^{inc}} = \\ &= \frac{22,414}{28} \frac{N^i}{100} \cdot \frac{V_{gu}^{inc}}{V_{gu}^{inc}} = 0,429 \cdot \frac{N^i}{100} \cdot \frac{V_{gu}^{inc}}{V_{gu}^{inc}} \quad \left[\frac{m^3\, N_2}{kg\, cb} \right] \end{aligned} \tag{7.75}$$

Atunci:

$$V_{N_2,gu} = V_{N_2,a} + V_{N^i} =$$

$$= \frac{3,76}{100}\left(O_2 + RO_2 + 0,5\cdot CO + 5,6\cdot\frac{H^i - \frac{O^i}{8}}{V_{gu}^{inc}}\right)\cdot V_{gu}^{inc} + \qquad (7.76)$$

$$+0,429\cdot\frac{N^i}{100}\cdot\frac{V_{gu}^{inc}}{V_{gu}^{inc}} \quad \left[\frac{m^3\,N_2}{kg\,cb}\right]$$

Ținând cont că $V_{N_2,gu} = \frac{N_{2},gu}{100}\cdot V_{gu}^{inc}$ şi de ecuația (7.73), rezultă următoarea expresie pentru procentul de azot din gazele de ardere:

$$N_{2,gu} = 3,76\left(O_2 + RO_2 + 0,5\cdot CO + 3\cdot\frac{H^i - \frac{O^i}{8}}{K^i}\left(RO_2 + CO\right)\right) + \qquad (7.77)$$

$$+0,429\cdot\frac{N^i}{K^i}\cdot\left(RO_2 + CO\right) \quad [\%]$$

Se mai poate scrie:

$$N_{2,gu} = 100 - \left(O_2 + RO_2 + CO\right) \quad [\%] \qquad (7.78)$$

Înlocuind în ecuația (7.77) procentul de azot din gazele de ardere dat de ecuația (7.78) se obține o ecuație din care se poate determina procentul de monoxid de carbon:

$$CO = \frac{21 - \beta\cdot RO_2 - \left(RO_2 + O_2\right)}{0,605 + \beta} \quad [\%] \qquad (7.79)$$

unde mărimea notată β se numeşte *caracteristica combustibilului*:

$$\beta = 2,37\frac{H^i - \frac{O^i}{8} + 0,038 \cdot N^i}{K^i} \tag{7.80}$$

Pentru combustibilii gazoşi, caracteristica combustibilului se determină cu relația [39]:

$$\begin{aligned}\beta = 0,21 \cdot \frac{N_2^i + 0,395 \cdot \left(CO^i + H_2^i\right) + 1,58 \cdot CH_4^i + 1,185 \cdot H_2S^i}{CO_2^i + CO^i + CH_4^i + \sum mC_mH_n^i + H_2S^i} + \\ +0,79 \cdot \frac{\sum\left(m + \frac{n}{4}\right)C_mH_n^i - O^i}{CO_2^i + CO^i + CH_4^i + \sum mC_mH_n^i + H_2S^i}\end{aligned} \tag{7.81}$$

Revenind la ecuația (7.79), aceasta se poate rescrie astfel:

$$CO\left(0,605 + \beta\right) + \left(1 + \beta\right)RO_2 + O_2 = 21 \tag{7.82}$$

Cazuri particulare:

a) $RO_2 = O_2 = 0$, $\Rightarrow$ CO este maxim: $CO^{max}\left(0,605 + \beta\right) = 21$

$$CO^{max} = \frac{21}{0,605 + \beta} \quad [\%] \tag{7.83}$$

b) $CO = O_2 = 0$, $\Rightarrow$ RO_2 este maxim: $\left(1 + \beta\right)RO_2^{max} = 21$

$$RO_2^{max} = \frac{21}{1 + \beta} \quad [\%] \tag{7.84}$$

Valorile tipice pentru β şi RO_2^{max} sunt date în Tab. 7.2. [39].

Tab. 7.2. Valori tipice ale lui β şi RO_2^{max} pentru diverşi combustibili

Combustibilul	Caracteristica β	Conținutul maxim de gaze triatomice în gazele de ardere RO_2^{max} [%]
Lemn	0,035	20,3
Turbă	0,073	19,6
Cărbune brun	0,084 ... 0,092	19,2 ... 19,3
Huilă de gaz	0,127	18,6
Antracit	0,043	20,1
Şist bituminos	0,210 ... 0,160	17,4 ... 18
Păcură	0,30 ... 0,32	15,9 ... 16,1
Gaz natural	0,78 ... 0,81	11,6 ... 11,8
Gaz de furnal	–	24,8
Gaz de gazogen	0,04 ... 0,06	20

Scriem acum ecuația (7.82) sub forma:

$$\frac{CO}{\dfrac{21}{0,605+\beta}}+\frac{RO_2}{\dfrac{21}{1+\beta}}+\frac{O_2}{21}=1 \tag{7.85}$$

şi ținem cont de relațiile (7.83) şi (7.84). Obținem ecuația:

$$\frac{CO}{CO^{max}}+\frac{RO_2}{RO_2^{max}}+\frac{O_2}{21}=1 \tag{7.86}$$

care se numeşte *ecuația generală a arderii*.

7.3.2. Construcţia diagramei Ostwald

Construcția triunghiului arderii se face pentru combustibilul considerat, pe baza ecuației generale a arderii. În Fig. 7.4. este exemplificată o diagramă Ostwald tipică. Etapele trasării diagramei sunt următoarele:

– pe abscisă se marchează procentul de O_2 din gazele de ardere (cu valori cuprinse între 0 şi 21% – O_2^{max});

– pe ordonată se iau valorile procentului de gaze triatomice din gazele de ardere (cu valori cuprinse între 0 şi RO_2^{max});

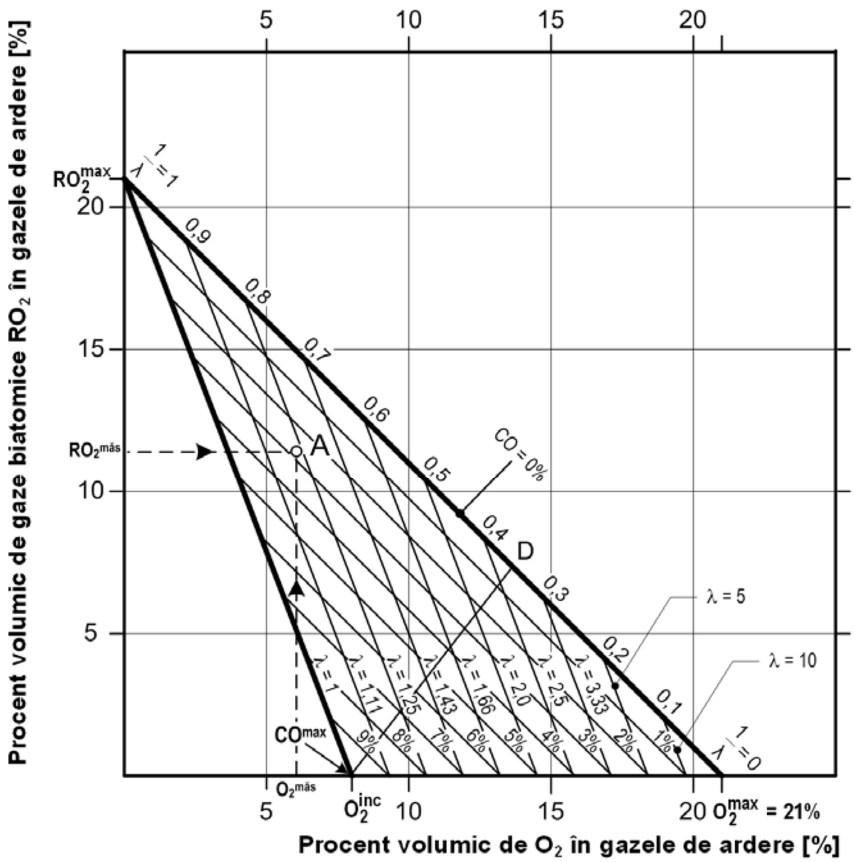


Fig. 7.4. Triunghiul arderii (diagrama Ostwald)

– unind abscisa O_2^{max} cu ordonata RO_2^{max}, se obține dreapta $O_2^{max} - RO_2^{max}$, care este dreapta arderii complete. Toate punctele de pe această dreaptă corespund arderii complete, cu diverse valori ale coeficientului de exces de aer. Extremitățile dreptei corespund celor

două cazuri-limită: RO_2^{max} – ardere stoechiometrică completă (λ = 1), respectiv O_2^{max} – ardere completă cu exces de aer infinit ($\lambda = \infty$), deci procent de oxigen în gazele de ardere egal cu cel din aerul atmosferic ($O_2 = O_2^{max}$). Această dreaptă este şi dreapta de procent nul de monoxid de carbon (CO = 0%).

– se marchează pe abscisă punctul O_2^{inc}, care corespunde procentului de oxigen din gazele de ardere ce rezultă la arderea total incompletă cu aerul minim (λ = 1). La acest regim de ardere, procentul de monoxid de carbon din gazele de ardere este maxim (CO^{max}), deoarece arderea întregului conținut de carbon al combustibilului se opreşte la stadiul intermediar de monoxid de carbon. Unind punctele RO_2^{max} şi O_2^{inc} (CO^{max}) se obține dreapta λ = 1.

– dreptele de λ = constant se obțin astfel: pe dreapta $O_2^{max} - RO_2^{max}$ se marchează diviziuni echidistante crescător între valorile 0 (în O_2^{max}) şi 1 (în RO_2^{max}) – în exemplul din Fig. 7.4., intervalul este de 0,1. Acest mod de lucru asigură că dreptele λ = constant vor fi echidistante. De fapt, aceste valori corespund lui $1/\lambda$: în O_2^{max}, $\lambda = \infty$, deci $1/\lambda = 0$, iar în RO_2^{max}, λ = 1, deci $1/\lambda$ = 1. Se stabileşte atunci următoarea corespondență:

1/λ	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
λ	∞	10	5	3,33	2,5	2	1,66	1,43	1,25	1,11	1

Se trasează apoi prin aceste diviziuni dreptele de λ = constant, care vor fi paralele cu dreapta $RO_2^{max} - O_2^{inc}$ (CO^{max}) şi având valorile din a doua linie a tabelului de corespondențe de mai sus.

Deoarece este relativ incomodă folosirea diagramei cu valori neîntregi ale dreptelor de λ = constant, se poate recurge la procedeul invers: diviziunile de pe dreapta $O_2^{max} - RO_2^{max}$ se fixează astfel încât să rezulte valori întregi pentru λ, ca de exemplu:

1/λ	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,667	0,714	0,769	0,833	0,909	1
λ	∞	10	5	2.5	2	1.5	1,4	1,3	1,2	1,1	1

În acest caz, dreptele λ = constant nu vor mai rezulta echidistante.

– din punctul O_2^{inc} (CO^{max}) se trasează până în punctul *D* de pe dreapta $O_2^{max} - RO_2^{max}$ o dreaptă arbitrară, astfel încât aceasta să poată fi uşor divizată în segmente corespunzând diviziunilor intervalului CO = 0 ... CO = CO^{max}. Prin aceste diviziuni se trasează paralele la dreapta CO = 0, rezultând drepte de CO = constant.

Modul de lucru cu diagrama Ostwald este extrem de simplu. Sunt suficiente determinarea cu un analizor de gaze a procentului de O_2 şi de gaze triatomice RO_2 din gazele de ardere (pe exemplul din Fig.7.4., valorile $O_2^{măs}$, respectiv $RO_2^{măs}$) şi plasarea acestora pe abscisă, respectiv pe ordonată. Se duc verticala, respectiv orizontala din aceste două puncte, obţinându-se punctul *A* care reprezintă punctul de stare căutat. Se determină apoi citind pe diagramă conţinutul procentual de CO al gazelor de ardere şi coeficientul de exces de aer.

Diagrama Ostwald constituie un instrument extrem de eficient şi comod de determinare a caracteristicilor arderii reale, dar are dezavantajul că trebuie trasată pentru fiecare combustibil in parte, fiind dependentă de compoziţia acestuia. De aceea, poate fi folosită doar la combustibilii cu compoziţie stabilă (deobicei cei lichizi şi cei gazoşi şi mai puţin la combustibilii solizi, deoarece unii dintre aceştia au tendinţa de a-şi modifica în timp compoziţia).

7.4. ANALIZOARE DE GAZE

Analiza gazelor de ardere este necesară pentru determinarea excesului de aer real şi a eficienţei procesului de ardere, lucru care nu este posibil decât dacă se determină procentajele reale de CO_2 şi O_2 din gazele de ardere. Pentru a avea o imagine cât mai completă (funcţie de gradul de complexitate al sistemului de măsurare şi de obiectivele adiţionale urmărite), se mai pot măsura procentajele de CO, hidrocarburi, NO_x, SO_x.

7.4.1. Analizoare *in situ*

Instalaţiile de ardere mari au sisteme de măsurare *in situ*, care permit monitorizarea continuă şi în timp real a conţinutului gazelor de ardere, ceea ce asigură un control eficient şi prompt al arderii. Un asemenea sistem de măsurare şi monitorizare este foarte scump şi pretenţios şi de aceea este justificabil din punct

de vedere economic doar în cazul acestui gen de instalații de ardere, la care orice câştig în ceea ce priveşte eficiența, se traduce în economii însemnate. Sistemele de analiză *in situ* oferă un timp de răspuns foarte bun, deoarece datele obținute la punctul de prelevare sunt transmise electronic sau digital (prin fibră optică) la locul de procesare a acestora. Prezintă însă dezavantajul utilizării unor componente electronice sensibile care sunt supuse unui mediu agresiv (praf, vapori alcalini sau acizi etc.), în special la cuptoarele industriale (pentru ciment, topit sticlă etc.). Dintre sistemele de analiză *in situ* se enumeră:

- **Analizoare de oxigen cu zirconiu.** Elementul sensibil, compus din doi electrozi de platină între care se află un electrolit pe bază de zirconiu, este plasat într-o teacă asemănătoare celei a unei termorezistențe. Metoda de analiză s bazează pe compararea procentului de O_2 din gazele de ardere cu cel din aer.
- **Analizoare cu infraroşii.** O rază de radiații infraroşii este trimisă prin mediul gazos respectiv. Gazele prezente absorb selectiv radiațiile infraroşii, iar semnalul este comparat cu cel generat la traversarea unei celule de referință care conține 100% din gazul cercetat (CO_2, O_2, CO, H_2O, SO_x, NO_x). Celulele de referință sunt plasate pe un disc rotitor pentru a putea comuta de pe un gaz pe altul. Un impediment în funcționarea corectă a acestor analizoare îl reprezintă prezența în gazele de ardere a prafului, care ecranează sau absoarbe razele infraroşii, denaturând semnalul. Acest neajuns se înlătură plasând analizorul într-o teacă din material filtrant prin care gazele difuzează, iar praful este reținut.
- **Analizoare tip spectroscopic.** Acest tip de analizoare este cel mai modern. La bază se află spectroscopia diferențială cu absorbție, în care se analizează spectrul de absorbție al gazelor de ardere, măsurându-se intensitatea liniilor de absorbție specifice gazelor cercetate (CO_2, SO_2, CO, H_2O, NO). Avantajul major al acestor analizoare este prelucrarea automată a semnalului pe computere folosind software de înaltă specializare.

7.4.2. Analizoare pentru analiză periodică

La instalațiile de ardere de mai mică anvergură măsurarea conținutului gazelor de ardere se face periodic, cu analizoare de gaze specializate. Metoda măsurării periodice este relativ ineficientă, deoarece astfel, între două determinări, instalația poate funcționa perioade mari de timp cu pierderi mari, fără ca această situație să poată fi cunoscută şi remediată.

În prezent, există o multitudine de analizoare pentru analiza periodică, care

pot fi clasificate după componenta măsurată:

- **Analizoare pentru CO_2.** Aceste analizoare au dezavantajul că nu pot furniza informații cu privire la regimul de funcționare (în deficit sau cu exces de aer).
- **Analizoare pentru O_2.** Folosind aceste analizoare, se poate determina regimul de funcționare, dar la arderea cu deficit de aer, nu se poate determina cât de mare este acest deficit (cât de incompletă este arderea).
- **Analizoare pentru CO_2 şi O_2.** Acestea oferă informații complete asupra regimului de funcționare a instalației de ardere.
- **Analizoare pentru CO şi O_2.** Sunt cele mai bune, deoarece pot preciza cu mare acuratețe regimul de funcționare.
- **Analizoare pentru O_2 şi elemente nearse.** Pot oferi informații complete asupra regimului de a instalației de ardere.

La analizoarele pentru analiză periodică, prelevarea probei de gaz supuse analizei se poate face fie prin extragerea unui volum de gaze de ardere, fie în mod continuu.

Pentru primul caz, tipice sunt analizoarele Orsat sau Fyrite. Primul este staționar, proba de gaz, prelevată cu o pară de cauciuc, trebuind transportată până la analizor, în timp ce al doilea este portabil. Ambele funcționează pe acelaşi principiu (reacția selectivă cu un reactiv), măsurând procentele de O_2 şi CO_2 (şi CO la aparatul Orsat). Precizia este acceptabilă, iar timpul de obținere a rezultatului este de ordinul a 5–10 minute. Necesită însă o pregătire specială a operatorului, în special în cazul analizorului Orsat.

La analizoarele cu prelevare continuă, proba este extrasă din canalul de gaze de ardere cu o pompă acționată mecanic şi trimisă printr-un tub la analizor. Permit determinarea O_2, CO_2, CO şi a hidrocarburilor şi uneori măsurarea temperaturii gazelor de ardere. Asigură o precizie superioară, iar timpul de obținere a rezultatului este mai scurt (2–3 minute). Sunt uşor de folosit, necesitând o pregătire minimă a operatorului.

În tabelele 7.3. şi 7.4., adaptate după [36], sunt sintetizate elementele caracteristice ale metodelor şi tehnicilor de măsurare a compoziției gazelor de ardere.

Tabelul 7.3. prezintă comparativ diversele metode de determinare a conținutului gazelor de ardere. Tabelul 7.4. face o comparație între analiza periodică a compoziției gazelor de ardere şi analiza *in situ*, scoțând în evidență avantajele şi dezavantajele fiecărei metode.

Tab. 7.3. Prezentare comparativă a celor mai utilizate tehnici de determinare a compoziției gazelor de ardere

Tehnica de măsurare	Metoda de prelevare	Componenta măsurată						
		O_2 [%]	CO [ppm]	CO_2	H_2O	NO_x [ppm]	SO_x [ppm]	Hidro-carburi [ppm]
Infraroşu	in situ	–						
Electrochimică	in situ	0...25	0...100.000	–	–	NO 0...5000 NO_2 0...1000	0...5000	CH_4 0...55
Paramagnetică	la distanță	0...21	–	–	–	–	–	–
Absorbție chimică	la distanță	0...21			–			
Absorbție selectivă în mediu umed Aparat Orsat	la distanță	0...21			–	–	–	–
Absorbție selectivă în mediu umed Tub Dwyer	la distanță	–	–		–	–	–	–

Tab. 7.4. Analiza comparativă a analizoarelor cu prelevare (cu eşantionare) şi a celor *in situ*

Analizoare cu eşantionare	**Analizoare *in situ***
Caracterizare: Proba de gaz (un volum fixat) este prelevată din canalul de gaze de ardere şi este apoi filtrată, uscată şi răcită în vederea analizei. Rezultatul determinării se referă la gazele de ardere uscate. Analizorul se află la distanță de punctul de prelevare.	**Caracterizare**: Analizorul se află la distanță sau în imediata vecinătate a punctului de prelevare, dar senzorul se află fie în canalul de gaze, fie într-o sondă scurtă care comunică cu canalul de fum. Gazul este analizat la o temperatură apropiată de cea din canalul de fum. Deobicei, singura prelucrare la care sunt supuse gazele de ardere, este filtrarea pentru reținerea particulelor în suspensie. Rezultatul determinării va include şi conținutul de vapori de apă.

Tab. 7.4. – continuare

Analizoare cu eşantionare		**Analizoare *in situ***	
Avantaje	**Dezavantaje**	**Avantaje**	**Dezavantaje**
Analizorul se află într-un mediu curat (fără impurităţi, care ar putea denatura rezultatul)	Sistemele de prelevare a probei de gaz sunt scumpe şi sunt greu de întreţinut	Instalare şi montare ieftine şi întreţinere uşoară	Sunt în general mai puţin precise decât cele cu eşantionare
Proba de gaz este curată	Necesită montaj, întreţinere şi service din partea firmei furnizoare	Instalarea se poate face de către angajaţii firmei care exploatează instalaţia de ardere	Gazele care pot fi detectate şi măsurate depind de metoda de analiză *in situ*. De exemplu, la metoda bazată pe absorbţia radiaţiilor infraroşii, doar gazele care absorb aceste radiaţii pot fi detectate
Precizie ridicată în cazul analizoarelor aflate în laborator	Firma producătoare s-ar putea să aibă cunoştinţe insuficiente despre procesul specific de ardere din instalaţia respectivă, pentru a proiecta corect sistemul de măsurare	Întreţinerea este deobicei redusă, deoarece lipseşte sistemul de prelevare, care pune cele mai mari probleme	Analiza în prezenţa vaporilor de apă face ca determinarea prin calcul a excesului real de aer să fie dificilă
Aceeaşi probă (mostră) de gaz poate fi analizată în mai multe analizoare, pentru a determina mai multe componente ale gazelor de ardere	Cele mai mici neetanşeităţi în sistemul de prelevare conduc la erori mari, în special la conţinutul de oxigen	Nu apar erorile generate de neetanşeităţi	Datorită locului de amplasare, analizorul este supus riscului de deteriorare

CAPITOLUL 8.

POLUAREA PRODUSĂ PRIN ARDERE

8.1. INTRODUCERE

Poluarea atmosferică se datorează aproape în exclusivitate produşilor diverselor procese de combustie. Se apreciază că în prezent, 90% din substanţele poluante din aer provin din arderea combustibililor fosili. Din această cauză, înţelegerea mecanismelor de formare a substanţelor poluante constituie primul pas în elaborarea strategiilor de reducere şi control ale acestora.

Principalii poluanţi produşi prin ardere sunt oxizii de azot (NO şi NO_2 notaţi generic NOx[1] şi N_2O), oxizii de sulf SO_2 şi SO_3 (notaţi generic SOx), produşi ai arderii incomplete (CO, hidrocarburi, formaldehidă etc.) şi particule solide în suspensie (funinginea). În principal, oxizii de azot sunt responsabili de smogul fotochimic, oxizii de sulf produc ploaia acidă, iar funinginea produce aerosoli care reduc transparenţa aerului. Tabelul 8.1., adaptat după [4] şi [17], prezintă principalii poluanţi generaţi prin ardere.

Tab. 8.1. Substanţe poluante produse prin ardere

Substanţa	Caracteristici	Surse	Efecte
Oxid de azot (NO)	Gaz incolor şi inodor	Procese de ardere la temperaturi ridicate: instalaţii de ardere şi mijloace de transport	– smog fotochimic; – efect de seră; – afectează aparatul respirator – precursor al NO_2
Dioxid de azot (NO_2)	Gaz brun, înecăcios, cu miros caracteristic	Oxidul de azot produs prin ardere	– smog fotochimic; – toxic la concentraţii mari
Protoxid de azot (N_2O)	Gaz incolor, neinflamabil, cu miros dulceag	Procese de ardere	– efect de seră (de 310 ori mai puternic decât CO_2); – distrugerea stratului de ozon
Dioxid de sulf (SO_2)	Gaz incolor, cu miros puternic înţepător	Arderea combustibililor cu conţinut de sulf	– iritant pentru căile respiratorii; – produce acid sulfuros (H_2SO_3)

[1] De unde şi denumirea de *noxe*, care s-a extins asupra oricăror emisii dăunătoare.

Tab. 8.1. - continuare

Substanţa	Caracteristici	Surse	Efecte
Trioxid de sulf (SO_3)	Gaz incolor	Oxidarea dioxidului de sulf	– se combină cu vaporii de apă din aer şi produce acid sulfuric (H_2SO_4), principala cauză a ploii acide; – coroziv, atacă structurile metalice şi construcţiile în general; – afectează vegetaţia; – generează probleme respiratorii
Monoxid de carbon (CO)	Gaz incolor şi inodor	Arderea incompletă a carbonului din combustibili	– toxic sau letal la concentraţii mari
Ozon (O_3)	Gaz incolor cu miros caracteristic	Acţiunea razelor solare asupra oxizilor de azot şi hidrocarburilor (smogul fotochimic)	– puternic oxidant, afectează vegetaţia şi materialele; – generează probleme respiratorii; – efect de seră
Hidrocarburi (C_mH_n)	Compuşi organici gazoşi	Arderea incompletă	– pot provoca iritaţii ale căilor respiratorii şi ale ochilor; – expunerea îndelungată provoacă cancer
Particule în suspensie	Orice particule de mici dimensiuni (1 ... 500 μm): funingine, cenuşă, praf etc.	Arderea combustibililor solizi	– agravarea deficienţelor cardio-repiratorii; – unele efecte toxice

Aerul nepoluat are următoarea compoziție [17], [32]:

Tab. 8.2. Compoziția aerului uscat nepoluat

Componentul gazos	Fracție molară	ppm (vol)	μg/m³
N_2	0,780840	780840	$8{,}95 \cdot 10^{8}$
O_2	0,209460	209460	$2{,}74 \cdot 10^{8}$
Ar	$9{,}340 \cdot 10^{8}$	9340	$1{,}52 \cdot 10^{7}$
CO_2	$3{,}55 \cdot 10^{-4}$	315	$5{,}67 \cdot 10^{5}$
Ne	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	18	$1{,}49 \cdot 10^{4}$
He	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	5,2	$8{,}5 \cdot 10^{2}$
CH_4	$(1{,}0 \ldots 1{,}2) \cdot 10^{-6}$	1,0 ... 1,2	$(6{,}56 \ldots 7{,}87) \cdot 10^{2}$
Kr	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	1,1	$3{,}43 \cdot 10^{3}$
H_2	$0{,}58 \cdot 10^{-6}$	0,58	$9{,}00 \cdot 10^{2}$
N_2O	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,5	$4{,}13 \cdot 10^{1}$
Xe	$8 \cdot 10^{-8}$	0,08	$4{,}29 \cdot 10^{2}$
CO	$(0{,}06 \ldots 0{,}12) \cdot 10^{-6}$	0,06 ... 0,12	–
O_3	$2 \cdot 10^{-8}$	0,02	–
Vapori substanțe organice	$2 \cdot 10^{-8}$	0,02	–
SO_2, H_2S, HNO_3, NH_3, CH_2O, HCl, NO, NO_2 – urme			

Tabelul 8.3. prezintă principalii poluanți atmosferici produşi prin ardere şi caracteristicile acestora [13].

8.1.1. Efectele poluării atmosferice prin ardere

Principalele efecte produse de poluarea atmosferică rezultată din procesele de ardere sunt încălzirea globală, ploaia acidă, efectele asupra sănătății, reducerea vizibilității.

8.1.1.1. Încălzirea globală

Fenomenul de încălzire globală se explică prin procese similare celor care caracterizează efectul de seră: un spațiu vitrat va acumula energia termică provenită de la soare deoarece sticla este transparentă la radiația solară, dar este opacă la radiațiile infraroşii; or, corpurile din spațiul vitrat absorb radiația solară şi reemit o parte din această energie în spectrul infraroşu. Drept urmare, această radiație infraroşie este „blocată" în spațiul vitrat al serei, ducând la acumularea de

energie termică în acest spațiu.

Dacă în cazul serelor acest fenomen este unul benefic, ducând la însemnate economii de energie pentru încălzire, în cazul Pământului, bilanțul termic pozitiv rezultat din împiedicarea radiațiilor infraroşii de a evada în spațiul extraterestru conduce la o creştere a temperaturii medii a atmosferei, cu efecte negative cum ar fi: schimbarea climei, topirea calotelor glaciare, creşterea nivelului Oceanului Mondial etc. O parte din gazele rezultate din arderea combustibililor şi eliberate în atmosferă acționează exact ca sticla unei sere, absorbind radiațiile infraroşii emise de suprafața Pământului ca urmare a încălzirii acesteia de către radiația solară.

Principalul gaz cu efect de seră produs prin ardere este dioxidul de carbon. În absența arderii, acesta parcurge un circuit astfel încât concentrația sa în aer nu se modifică semnificativ pe termen lung, singura sursă de CO_2 suplimentar fiind erupțiile vulcanice. Dioxidul de carbon produs în procesul de respirație de către animale este descompus prin fotosinteză de către plante, care restituie oxigenul şi fixează carbonul sub formă de masă organică, restabilind astfel echilibrul. Dacă s-ar arde numai combustibilii reprezentând această masă organică regenerabilă (motiv pentru care şi aceşti combustibili se numesc *regenerabili*), atunci echilibrul nu ar fi afectat. Odată însă ce se ard combustibili fosili, care au fixat carbonul din CO_2 de-a lungul milioanelor de ani, bilanțul dioxidului de carbon devine pozitiv, acesta acumulând-se în atmosferă în cantități din ce în ce mai mari (care depăşesc capacitatea de fixare a vegetației) şi determinând astfel fenomenul de încălzire globală. Cum energia la momentul actual este produsă aproape în totalitate prin arderea combustibililor fosili, acest fenomen se accelerează, efectele sale fiind deja sesizabile (de exemplu, nivelul Oceanului Mondial s crescut cu 15 – 20 cm în ultimul secol). Figura 8.1. (adaptată după [4]) ilustrează doar o parte din gama largă de aplicații industriale care implică procese de ardere ca unică metodă de obținere a temperaturii necesare.

Totuşi, deoarece o tehnică de obținere, alta decât arderea, a temperaturilor necesare nu este la momentul actual accesibilă la scara de masă a diverselor industrii, unii autori nu includ dioxidul de carbon printre poluanții propriu-zişi, deoarece acesta este inerent oricărui proces de ardere. El nu poate fi evitat, ci doar se pot imagina tehnici de capturare (sechestrare) a acestuia astfel încât să nu poată ajunge în atmosferă.

Dacă se acceptă această excepție, atunci drept gaze poluante cu efect de seră produse de ardere sunt considerate N_2O, CH_4 şi NO.

Tab. 8.3. Caracteristici ale principalilor poluanți rezultați din ardere

Substanța poluantă	Surse principale	Emisii anuale estimate [Mt/an]	Timp de rezidență în atmosferă	Mecanisme naturale de eliminare din atmosferă	Observații
SO_2	Combustibilii fosili	212	1 ... 4 zile	Oxidare în SO_3 prin reacții fotochimice	Procesul de oxidare mai intens vara datorită radiației solare mai puternice
CO	– Gaze de eșapament – Alte procese de ardere	700	1 ... 3 luni	Reacții fotochimice cu CH_4 și OH	Nu au fost măsurate modificări sesizabile pe termen lung a concentrației CO în atmosferă
NO, NO_2	Procese de ardere	75 (sub formă de NO_2)	2 ... 5 zile	Oxidare în nitrat	Concentrații de ordinul 10^{-5} ppm
N_2O	Procese de ardere	3	2 ... 100 ani	Reacții fotochimice în atmosferă	
CH_4	– Procese de ardere – Pierderi de gaz natural	160	8 ani	Reacție cu OH, rezultând CO	Arderea biomasei ca sursă specifică
Alte hidrocarburi	Procese de ardere	40	câteva ore sau zile	Reacții fotochimice cu NO și O_3	
CO_2	Procese de ardere	22 000	2 ... 4 ani	– Fotosinteză – Procese biogenice – Absorbție în apa oceanelor	

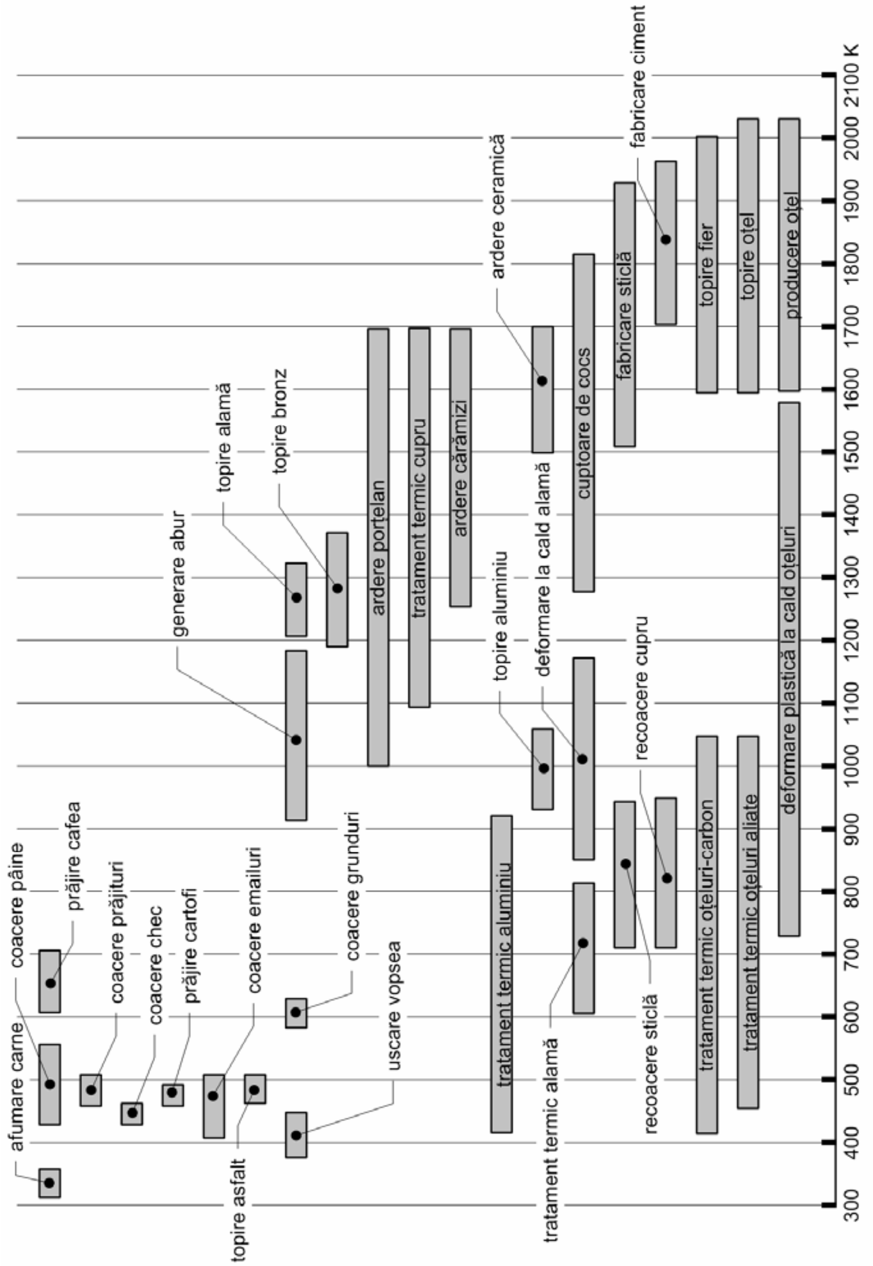


Fig. 8.1. Domenii tipice de temperaturi pentru diverse procese industriale care implică arderea

8.1.1.2. Ploaia acidă

În mod normal, ploaia este uşor acidă (pH = 5,6) datorită dioxidului de carbon din aer care se dizolvă în picăturile de apă, rezultând acid carbonic. Dacă însă pH-ul ploii este mai mic de 5,6, atunci ploaia se consideră acidă.

Fenomenul de ploaie acidă se datorează aproape în exclusivitate[2] proceselor de ardere a combustibililor fosili care produc oxizi de azot (NOx) şi oxizi de sulf (SOx) care constituie precursorii acizilor azotic şi sulfuric. Aceştia, în combinaţie cu vaporii de apă din atmosferă, formează acizii azotic (HNO_3) respectiv sulfuric (H_2SO_4), care sunt puternic corozivi. Efectele produse de ploaia acidă sunt afectarea culturilor, distrugerea fondului forestier, degradarea solurilor, afectarea ecosistemelor acvatice, coroziunea structurilor metalice şi a construcțiilor, reducerea vizibilității.

8.1.1.3. Efecte asupra stării de sănătate a oamenilor

Poluanții atmosferici au efecte nocive asupra stării de sănătate a organismului uman. Aceste efecte pot fi imediate sau pe termen lung. Primele se manifestă la locul şi în momentul expunerii la factorul nociv, iar cele din a doua categorie se manifestă în timp, datorită acumulării substanțelor toxice în țesuturile moi, sânge, oase, dinți sau păr. Se poate vorbi de acumulare, atunci când organismul fixează respectiva substanță mai repede decât o poate elimina.

În Tab. 8.4. sunt schematizate principalele efecte ale poluanților produşi de ardere asupra stării de sănătate a oamenilor [7].

8.1.1.4. Efecte asupra vegetaţiei şi faunei

Unele estimări apreciază la 5% pierderile provocate recoltelor de către poluare [7]. Căile de pătrundere a poluanților în organismul plantelor sunt fie prin respirație, fie prin substanțele absorbite din sol. În special sunt afectate frunzele, rezultatul fiind o modificare a metabolismului plantei cu consecințe asupra dezvoltării acesteia şi asupra capacității de reproducere. Poluanții cu efecte nocive asupra plantelor sunt ozonul, SO_2 şi NO_2. Aceştia produc deteriorări ale țesutului frunzelor (decolorări, depigmentări, scorojiri, necroză) şi afectează procesele metabolice ale acestora. Ploaia acidă determină necrozarea unor porțiuni extinse din suprafața frunzelor.

Efectul asupra faunei se manifestă în special în cazul lacurilor afectate de ploaia acidă, la care o mare parte din populația de peşti este decimată.

---

[2] Erupțiile vulcanice care aruncă în atmosferă mari cantități de dioxid de sulf sau chiar acid sulfuric sunt deasemeni responsabile de apariția acestui fenomen, dar doar la scară locală şi pe perioade limitate.

Tab. 8.4. Poluanți proveniți din ardere şi efectele asupra acestora asupra stării de sănătate

Poluantul	Efecte asupra stării de sănătate
CO	– reducerea capacității sistemului circulator de a transporta oxigenul la țesuturi; – scăderea capacității de a îndeplini sarcini care necesită atenție şi concentrare; – agravarea bolilor cardiovasculare.
NO_2	– creşterea sensibilității la agenții patogeni ai căilor respiratorii
O_3	– afectarea funcției pulmonare; – tuse, greutăți în respirație; – creşterea frecvenței şi intensității atacurilor de astm.
SO_2	– creşterea riscului afecțiunilor respiratorii cronice; – creşterea frecvenței afecțiunilor respiratorii acute.
Particule în suspensie	– creşterea riscului afecțiunilor respiratorii cronice; – creşterea frecvenței afecțiunilor respiratorii acute.

8.1.2. Controlul poluării

Controlul poluării urmăreşte reducerea la minimum a emisiilor poluante astfel încât acestea să-şi manifeste efectele nocive într-o măsură cât mai redusă. Abordarea problematicii controlului emisiilor poluante presupune următoarele elemente:

- existența unei surse controlabile (de tip industrial). Un fenomen natural (cum este un vulcan), nu poate fi controlat.
- prin control, emisiile poluante nu pot fi complet eliminate, ci doar reduse
- costul aplicării controlului creşte exponențial cu proporția reducerii emisiei respective. De aceea, se impune o foarte riguroasă analiză tehnico-economică în alegerea metodei şi tehnologiei de control.
- o cunoaştere aprofundată a mecanismelor de producere a emisiilor poluante şi a surselor acestora.
- o foarte bună cunoaştere a legislației şi reglementărilor de mediu.

Metodele generale de control al poluării sunt:

1. **Schimbarea procesului.** Această metodă constă fie în înlocuirea procesului cu unul mai puțin poluant, fie în modificarea unor faze ale procesului care să aibă ca efect o reducere a gradului de poluare implicat. În multe situații s-a dovedit mai ieftină înlocuirea completă a unei instalații care poluează,

cu alta de concepţie nouă, bazată pe un proces mai puţin poluant.
2. **Înlocuirea combustibilului cu altul mai puţin poluant.**
3. **Depoluarea.** Această metodă presupune îndepărtarea poluantului din fluxul de ieşire a substanţelor dintr-un proces tehnologic, prin intercalarea unei instalaţii de depoluare.

La baza controlului poluării stau următoarele principii:
1. Este mai ieftin şi eficient să se reducă poluarea direct la sursă;
2. Dacă reducerea poluării la sursă nu este posibilă, substanţele sau materialele poluante îndepărtate trebuie reciclate de aşa manieră, încât să afecteze mediul cât mai puţin;
3. Dacă nici reciclarea nu este posibilă, substanţele poluante trebuie tratate de aşa manieră, încât să afecteze mediul cât mai puţin;
4. Dacă nici tratarea nu este posibilă, ultima soluţie o constituie depozitarea substanţelor poluante de aşa manieră, încât să afecteze mediul cât mai puţin.

În accepţiunea generală, prin *poluant* se înţelege o substanţă care în mod normal nu este prezentă în atmosferă, sau este prezentă, dar într-o concentraţie sub un anumit prag (deobicei foarte scăzut).

În înţelesul comun însă, *poluant* înseamnă o substanţă care dăunează atât sănătăţii, cât şi condiţiilor de mediu.

Poluanţii specifici proceselor de combustie sunt oxizii de azot, oxizii de sulf, oxizii de azot, monoxidul de carbon, hidrocarburile, ozonul şi particulele solide în suspensie (vezi şi Tabelele 8.1. şi 8.3.).

8.2. OXIZII DE AZOT

Notaţi generic NOx, aceştia sunt NO, NO_2 şi N_2O. Oxizii de azot sunt poluanţi care apar chiar şi la arderea unui combustibil „curat" (de exemplu hidrogenul), a cărui ardere produce doar vapori de apă). Explicaţia constă în faptul că azotul, care este un gaz necombustibil, se combină cu oxigenul la temperaturi ridicate, sursa oxizilor de azot fiind azotul din aer. O bună perioadă de timp oxizii de azot au fost ignoraţi, deoarece se urmărea doar obţinerea unei eficienţe a arderii cât mai ridicate. Aceasta poate fi obţinută prin preîncălzirea aerului de ardere, rezultatul fiind o creştere a temperaturii finale a gazelor de ardere; or, formarea oxizilor de azot este cu atât mai intensă, cu cât temperatura este nai ridicată. Un exemplu îl constituie industria sticlei, la care preîncălzirea aerului la 1300^oC determină creşterea temperaturii adiabatice de ardere la 1600^oC, ceea ce determină o creştere spectaculoasă a procentului de NOx în gazele de ardere.

Rezultă că la ardere intervin două cerințe care intră în conflict: a) ridicarea temperaturii adiabatice de ardere care mărește eficiența arderii și b) reducerea temperaturii adiabatice de ardere prin care scade producerea de NOx. Pragul dincolo de care formarea NOx devine importantă, este 1500°C.

8.2.1. Mecanisme de formare

8.2.1.1. Monoxidul de azot (NO)

Monoxidul de azot este un gaz incolor şi inodor. Este iritant pentru ochi şi căile respiratorii, produce cefalee, iar la expunere prelungită produce sufocare, cianoză şi în final, moarte. NO este precursorul pentru formarea NO_2 şi constituie una din cauzele formării ozonului. Formarea monoxidului de azot are la bază 4 mecanisme, funcție de sursa de azot şi de locul de formare: termic (Zeldovich), instantaneu (Fenimore), din N_2O şi din combustibil.

<u>1. Mecanismul termic (Zeldovich)</u>

Mecanismul termic de formare a monoxidului de azot (în engleză *thermal NO*) a fost propus în anul 1946 de fizicianul sovietic Y.B. Zeldovich şi are la bază reacțiile care au loc la temperaturi înalte în timpul arderii, între azotul şi oxigenul din aer. Aceste reacții sunt:

$$O + N_2 \xrightarrow{k_1} NO + N \tag{8.1}$$

în care constanta k_1 are expresia:

$$k_1 = 1{,}8 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{318}{\mathscr{R}T}} \quad \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right] \tag{8.2}$$

$$N + O_2 \xrightarrow{k_2} NO + O \tag{8.3}$$

cu:

$$k_2 = 6{,}4 \cdot 10^9 \cdot T \cdot e^{-\frac{26}{\mathscr{R}T}} \quad \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right] \tag{8.4}$$

$$N + OH \xrightarrow{k_3} NO + H \tag{8.5}$$

unde:

$$k_3 = 3{,}8 \cdot 10^{13} \quad \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right] \tag{8.6}$$

Reacția determinantă este (8.1). Atomii din molecula de N_2 sunt uniți printr-o legătură triplă, ceea ce explică energia de activare mare a reacției (E_a = 318 kJ/kmol). Din acest motiv, reacția (8.1) devine importantă doar la temperaturi ridicate (peste 1500°C) .

Viteza de formare a NO se obține din cele trei reacții:

$$\frac{d[NO]}{d\tau} = 2k_1 \cdot [O] \cdot [N_2] \tag{8.7}$$

Din ecuația (8.7) rezultă că, pentru a reduce formarea de NO, trebuie reduse concentrațiile oxigenului monoatomic sau a azotului, sau trebuie micşorată valoarea constantei k_1 prin reducerea temperaturii.

2. Mecanismul instantaneu (Fenimore)

Mecanismul instantaneu de formare a monoxidului de azot (în engleză *prompt NO*) a fost descoperit în anul 1979 de C.P. Fenimore de la General Electric Research and Development Center din Shenectady, NY [18], [19], care a observat o importantă formare de NO în regiuni ale arderii în care mecanismul Zeldovich nu putea funcționa: zonele „reci” ale flăcării, sau frontul de flacără, unde amestecul încă nears este foarte bogat. Fenimore (care a şi propus termenul de *prompt NO*) a explicat formarea de NO în aceste zone prin reacțiile dintre azot şi radicalii CH şi CH_2 din hidrocarburi:

$$N_2 + CH \rightarrow NCN + H \tag{8.8}$$

$$N_2 + CH_2 \rightarrow HCN + NH \tag{8.9}$$

Reacțiile (8.8) şi (8.9) constituie punctul de plecare pentru următorul lanț de reacții:

$$HCN + O \rightarrow NCO + H \tag{8.10}$$

$$HCN + H \rightarrow CN + H_2 \tag{8.11}$$

$$HCN + OH \rightarrow CN + H_2O \tag{8.12}$$

$$NCO + H \rightarrow NH + CO \tag{8.13}$$

$$NH + H \rightarrow N + H_2 \tag{8.14}$$

$$NH + OH \rightarrow N + H_2O \tag{8.15}$$

$$CN + O \rightarrow N + CO \tag{8.16}$$

Mai departe, atomii de azot din ultimele trei reacții intră în reacțiile (8.3) şi (8.5) din mecanismul Zeldovich.

Mecanismul Fenimore este favorizat de flăcările bogate în combustibil. Energiile de activare ale reacțiilor acestui mecanism sunt mai reduse decât pentru reacția (8.1). De exemplu, reacția (8.8) are o energie de activare de 75 kJ/mol, de aproape 4 ori mai mică decât reacția (8.1), ceea ce înseamnă că mecanismul Fenimore generează NO la temperaturi mai mici decât mecanismul Zeldovich (începând de la 730^{o}C).

3. Mecanismul de formare din N_2O

Acest mecanism este declanşat de prezența unei a treia molecule, astfel încât azotul reacționează cu oxigenul monoatomic, rezultând N_2O:

$$N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M \tag{8.17}$$

Protoxidul de azot astfel format, reacționează cu un atom de oxigen, rezultând două molecule de NO (E_a = 97 kJ/mol):

$$N_2O + O \rightarrow NO + NO \tag{8.18}$$

Mecanismul constituie sursa principală de NO la arderea cu amestecare prealabilă a amestecurilor sărace.

4. Mecanismul de formare din azot de constituție

Mecanismul de formare a NO din azotul de constituție are la bază piroliza combustibililor care conțin hidrocarburi aromatice sau compuşi poliaromatici cu unul sau mai mulți atomi de azot în moleculă (cărbune, păcură, cocs, uleiuri uzate). Aceşti compuşi se descompun direct în NO în procesul de degajare a volatilelor.

8.2.1.2. Dioxidul de azot (NO_2)

Numit şi hipoazotidă, este un gaz roşcat-maro cu miros sufocant şi acțiune iritantă asupra căilor respiratorii. La expunere prelungită provoacă edem pulmonar şi în final, decesul. Are un potențial oxidant ridicat, atacând masele plastice şi acoperirile de protecție (lacuri şi vopsele). Datorită proprietăților de oxidant puternic, poate deveni exploziv în prezența alcoolilor, a hidrocarburilor, şi a substanțelor organice (în special a combustibililor fosili). Se combină cu vaporii de apă din atmosferă, producând acid azotic, care este puternic coroziv.

Dioxidul de azot se formează direct în procesul de combustie la temperaturi de 700 ... 950°C, în special în cazul combustibililor solizi şi la timpi de rezidență mari şi exces de aer ridicat.

Mecanismul de formare a NO_2 are la bază reacția monoxidului de azot cu un radical peroxid (RO_2):

$$NO + RO_2 \rightarrow NO_2 + RO \tag{8.19}$$

8.2.1.3. Protoxidul de azot (N_2O)

Este un gaz stabil şi inert care se descompune la temperaturi sub 600°C în azot şi oxigen., dar în stratosferă, sub acțiunea radiațiilor ultraviolete, intră în reacții fotochimice care eliberează radicali ce distrug stratul de ozon. Este deasemeni un gaz cu efect de seră.

Mecanismul de formare a protoxidului de azot presupune intrarea în reacție a unei a treia molecule:

$$N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M \tag{8.20}$$

8.2.2. Efecte asupra mediului

Efectele pe care oxizii de azot le au asupra mediului sunt:

a. Producerea de ozon. Ozonul este un gaz cu efecte nocive la nivelul solului (sau în troposferă), dar benefic în stratosferă, unde constituie un

ecran împotriva radiațiilor ultraviolete. Monoxidul de azot, în prezența oxigenului şi sub acțiunea radiației luminoase de la Soare produce ozon şi NO_2 .

b. Ploaia acidă. Monoxidul de azot produs prin ardere reacționează cu oxigenul, producând hipoazotidă:

$$NO + 0,5O_2 \rightarrow NO_2 \qquad (8.21)$$

care apoi intră în reacție cu picăturile de ploaie, rezultând acid azotic:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \qquad (8.22)$$

Se observă că monoxidul de azot se regenerează, ceea ce constituie o amplificare a efectului negativ al prezenței NO în aerul atmosferic. Reacția (8.21) este lentă, dar are suficient timp la dispoziție pentru a avea loc.

c. Smogul. Termenul *smog* este o contragere din *smoke* (fum) + *fog* (ceață), deci este combinația ceței cu produşii de poluare gazoşi, în special oxizii de azot şi cu particulele în suspensie (funingine). Efectele smogului sunt din cele mai nocive pentru sănătatea oamenilor, provocând sau agravând problemele respiratorii. Deasemeni, smogul reduce vizibilitatea, afectând traficul, în special cel aerian. Smogul fotochimic rezultă din acțiunea luminii solare asupra NO_2 şi radicalilor liberi ai hidrocarburilor nearse din gazele de ardere şi este mult mai nociv decât smogul simplu, deoarece produşii reacțiilor fotochimice din smog au grad de toxicitate mult crescut.

8.2.3. Reducerea şi controlul emisiilor de oxizi de azot

Reducerea şi controlul emisiilor de oxizi de azot se fac prin următoarele 4 metode, derivate din metodele generale de control al poluării (vezi § 8.1.2. şi Tab. 8.5.):

1. Tratarea preliminară
2. Modificarea procesului
3. Modificarea arderii
4. Tratarea post-ardere a gazelor de ardere

Tab. 8.5. Metode de reducere şi control al emisiilor de oxizi de azot

Metoda de reducere	Tehnica de reducere	Procedeul de reducere
Tratare preliminară		– înlocuirea combustibilului
		– modificarea chimiei arderii prin aditivare
		– modificarea structurii chimice a combustibilului
		– înlocuirea oxidantului
Modificarea procesului		– reducerea debitului de combustibil
		– încălzire electrică
		– creşterea eficienţei arderii
		– înlocuirea produsului
Modificarea arderii	Reducerea concentraţiei de oxigen în oxidant	– reducerea coeficientului de exces de aer
		– injecţie de apă sau abur
		– recircularea gazelor de ardere
		– dozaj în trepte al combustibilului sau aerului
		– ardere în regim pulsatoriu
	Reducerea temperaturii	– reducerea preîncălzirii aerului
		– injecţie de apă sau abur
		– recircularea gazelor de ardere
		– re-ardere (reburning)
		– amestecuri preformate sărace (lean premixed flames)
		– arzătoare Low-NOx
		– burners-out-of-service (BOOS)
	Reducerea timpului de rezidenţă	– configuraţie arzătoare
		– BOOS
Tratarea post-ardere a gazelor de ardere	Reducere selectivă catalitică	
	Reducere selectivă necatalitică	– injecţie amoniac (DeNOx Thermal)
		– injecţie uree
		– injecţie acid cianuric (RAPRENOx)
	Reducere catalitică	

8.2.3.1. Tratarea preliminară

Tratarea preliminară se aplică combustibilului şi oxidantului. Sunt în uz următoarele procedee:

a. Schimbarea combustibilului

Acest procedeu constă în înlocuirea unui combustibil cu conținut ridicat de azot (de exemplu un combustibil lichid) cu altul mai sărac în azot (de exemplu gazul natural), bineînțeles dacă acest lucru este posibil în condițiile instalației de ardere date.

b. Modificarea chimiei arderii prin aditivare

Prin adăugarea de aditivi în procesul de ardere, se pot modifica reacțiile chimice care au loc astfel încât produşii de ardere să conțină mai puțini oxizi de azot. Spre exemplu, dacă se injectează amoniac în aerul de ardere, scade conținutul de NOx al gazelor de ardere.

c. Modificarea structurii chimice a combustibilului

Procedeul urmăreşte înlăturarea azotului din structura combustibilului (denitrificare), ca de exemplu la gazul natural, caz în care se recurge la adsorbție sau la tehnici de separare bazate pe membrane.

d. Înlocuirea oxidantului

Prin înlocuirea oxidantului, se urmăreşte evitarea formarea de NOx datorită azotului din aer. Un exemplu îl constituie oxicombustia, în varianta în care oxidantul este oxigenul pur. Acest procedeu este propus spre utilizare în contextul tehnicilor de captură a dioxidului de carbon, deoarece în acest caz gazele de ardere conțin doar CO_2 şi vapori de apă, care pot fi uşor separați, rămânând doar dioxidul de carbon. Figura 8.2. prezintă variația proporției monoxidului de azot în gazele de ardere funcție de conținutul de oxigen din oxidant la oxi-combustie [4]. De remarcat faptul că producția de NO are un maxim la 60 ... 70% O_2, ceea ce se explică prin creşterea semnificativă a temperaturii adiabatice de ardere prin mărirea procentului de oxigen din oxidant. Odată ce este depăşit acest prag critic, producția de NO scade brusc, deoarece scade puternic cantitatea de azot disponibilă; or, aceasta este sursa principală de formare a NO prin mecanism Zeldovich. La 100% O_2, monoxidul de azot nu se mai produce deloc, deoarece nu mai există azot în oxidant.

8.2.3.2. Modificarea procesului

Această metodă de reducere şi control al emisiilor de NOx acționează asupra procesului de obținere a căldurii utile. Se utilizează următoarele procedee:

a. Reducerea debitului de combustibil

Prin reducerea debitului de combustibil scade temperatura adiabatică de ardere şi deci şi formarea de NOx termic deoarece arderea se face cu amestec sărac, dar în acelaşi timp scade şi căldura utilă. Este cea mai ieftină şi accesibilă tehnică de reducere, dar are aplicabilitate limitată.

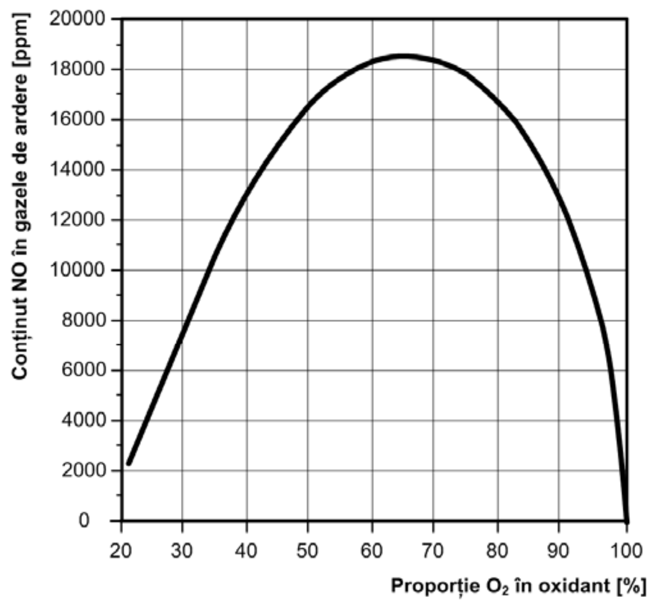


Fig. 8.2. Producția de NO funcție de procentul de oxigen în oxidant

b. Încălzirea electrică

Este aplicabilă în procesele industriale în care căldura este produsă *in situ*, prin arderea unui combustibil. Încălzirea electrică este mai convenabilă din punctul de vedere al formării de oxizi de azot, deoarece energia electrică necesară este produsă în unități specializate, în care tehnicile de reducere şi control al emisiilor de oxizi de azot sunt mult mai bine stăpânite. Totuşi, aplicabilitatea acestui procedeu este limitată: de exemplu, în industria petrochimică, unde însuşi produsul prelucrat este sursa de căldură.

c. Creşterea eficienţei arderii

Prin creşterea eficienței procesului de ardere, scade debitul de combustibil ars, efectul fiind de scădere a emisiilor de NOx. Eficiența arderii poate fi îmbunătățită de exemplu prin preîncălzirea aerului, dar această tehnică trebuie aplicată cu precauție, deoarece – aşa cum am mai arătat – duce la creşterea temperaturii adiabatice de ardere, care măreşte producția de NOx. Cea mai la îndemână tehnică de creştere a eficienței arderii este buna întreținere a arzătoarelor.

d. Înlocuirea produsului cu altul care necesită mai puţină energie

Acest procedeu poate fi aplicat doar acolo unde există o tehnologie alternativă care implică realizarea unui produs similar ca performanțe, dar pentru care consumul tehnologic de căldură este mai redus.

8.2.3.3. Modificarea arderii

Prin această metodă, se intervine direct asupra procesului de ardere în sensul modificării parametrilor care-l controlează astfel încât rezultatul să fie o reducere a conținutului de NOx a gazelor de ardere, fără ca prin aceasta performanțele instalației de ardere să fie afectate în mod radical. Cele mai utilizate procedee sunt:

a. Reducerea preîncălzirii aerului

Prin reducerea preîncălzirii aerului de ardere, scade temperatura adiabatică de ardere şi conținutul de NOx, dar şi eficiența procesului, deci gradul de reducere trebuie trebui să fie rezultatul unui compromis între cele două efecte contradictorii.

b. Scăderea coeficientului de exces de aer

Prin reducerea excesului de aer, mai puțin azot este disponibil pentru formarea NOx şi în acelaşi timp creşte şi eficiența, dar creşte temperatura adiabatică de ardere şi conținutul de CO. O importantă sursă de reducere o constituie eliminarea pătrunderilor de aer fals, care măresc coeficientul de exces de aer.

c. Arderea în trepte

Arderea în trepte constă în crearea de zone cu amestec sărac şi zone cu amestec bogat, pe ansamblu însă păstrându-se acelaşi raport aer/combustibil. Procedeul se aplică fie combustibilului, fie aerului.

Dacă procedeul se aplică combustibilului, atunci prima zonă de ardere, numită *zona primară*, este cu amestec sărac (aici se introduce combustibil sub raportul stoechiometric). În zonele care urmează (*secundară* sau *terțiară*), amestecul este bogat (raport supra-stoechiometric). Drept consecință, temperatura adiabatică de ardere scade şi astfel scade şi producția de NOx. Conform [10], injectând în zona secundară 35...40% din debitul total de combustibil, se poate

obține o reducere de 80% a NOx.

Aplicarea procedeului de ardere în trepte aerului constă în crearea unei zone primare cu amestec bogat prin introducerea unui debit de aer insuficient pentru arderea completă, restul de aer fiind injectat în zonele secundară şi terțiară. Rezultatul este aplatizarea vârfului de temperatură, astfel încât se formează mai puțini oxizi de azot.

d. Recircularea gazelor de ardere

Efectul urmărit este răcirea flăcării, astfel încât să scadă producția de NOx. Procedeul se aplică în două variante: recircularea gazelor de ardere de la coş şi recircularea gazelor de ardere din zona primară. În ambele cazuri, temperatura adiabatică de ardere scade, putându-se obține o reducere de 50% a NOx.

e. Injecţia de apă sau abur

Scopul urmărit este de a reduce temperatura, dar în acelaşi timp scade şi căldura utilă. Din cele două procedee, injecția de abur este mai avantajoasă, deoarece absoarbe mai puțină căldură (nu este necesară vaporizarea apei, care implică un consum mare de căldură). Deasemeni, amestecarea cu gazele de ardere este mai bună. Eficiența este şi mai mare atunci când aburul serveşte la vaporizarea combustibilului lichid, deoarece se realizează economii însemnate.

f. Rearderea (reburning)

Procedeul constă în injecția de combustibil la distanță mare în avalul zonei primare. Arderea combustibilului în această zonă se face cu amestec bogat, care este puțin favorabil formării de NOx. Temperaturile mai joase care rezultă în această zonă determină reducerea oxizilor de azot la azot gazos.

g. Arzătoare Low NOx

Aceste tipuri de arzătoare au geometrii speciale, la care zona în primară arderea se face cu amestec foarte sărac, la limita stabilității flăcării.

h. Burners-out-of-service (BOOS)

Acest procedeu constă tot într-o ardere în trepte, dar pe ansamblul focarului: arzătoarele superioare insuflă doar aer, debitul lor de combustibil fiind preluat de cele inferioare, la care arderea se face cu amestec bogat. Per ansamblu, raportul combustibil/aer este neschimbat, dar în zona primară se formează puțini oxizi de azot deoarece amestecul este bogat, arderea continuându-se apoi în zona superioară, dar la temperaturi scăzute, cu formare redusă de NOx.

i. Arderea în regim pulsatoriu

O soluție de reducere a excesului de aer o constituie arderea în regim pulsatoriu [4], care constă în alternarea rapidă a regiunilor de amestec foarte sărac cu cele cu amestec foarte bogat ale flăcării, prin intermediul unor valve cu acțiune

foarte rapidă, astfel încât pe ansamblu stoechiometria poate fi controlată prin intermediul pulsațiilor flăcării.

8.2.3.4. Tratarea post-ardere a gazelor de ardere

Metodele din această categorie recurg la intervenția asupra gazelor de ardere prin aditivarea cu diverşi compuşi, care intră în reacție cu oxizii de azot, reducându-i.

a. Reducerea selectivă catalitică (SCR[3])

Agentul reducător se introduce în gazele de ardere în prezența unui catalizator. Procesul trebuie să se desfăşoare într-o fereastră de temperatură bine precizată, deoarece doar în acest interval de temperaturi eficiența procesului de reducere este semnificativă. Cel mai utilizat agent de reducere este amoniacul (NH_3). Intervalul de temperaturi recomandat este (230 ... 600) ^oC, reducerea oxizilor de azot fiind de până la 95% în acest interval. Amoniacul poate fi pur, sau în soluție apoasă 20 ... 30%.

Reacțiile care au loc sunt:

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O \tag{8.23}$$

$$2NO + 4NH_3 + 2O_2 \rightarrow 3O_2 + 6H_2O \tag{8.24}$$

Catalizatorii sunt în structură tip-fagure. Se utilizează următorii catalizatori [22]:

– de joasă temperatură (175 .. 250 ^oC): platina
– de medie temperatură (300 .. 450 ^oC): vanadiul
– de înaltă temperatură (350 .. 600 ^oC): zeoliții

Dezavantajele procedeului sunt următoarele:

– metoda este scumpă şi implică costuri de operare mari;
– catalizatorul se poate uşor înfunda datorită cenuşii din gazele de ardere;
– catalizatorul poate fi inactivat în anumite circumstanțe;
– regenerarea catalizatorului este deobicei mai scumpă decât înlocuirea lui şi de aceea apar probleme cu catalizatorul uzat, care este periculos (mai ales vanadiul) şi necesită precauții la scoaterea din uz;
– structura fagure care conține catalizatorul reprezintă o rezistență

[3] Eng.: *Selective Catalytic Reduction*

aerodinamică importantă pe coşul de fum şi de aceea este necesar un consum crescut de energie pentru a învinge această rezistență.

b. Reducerea selectivă necatalitică (SNCR[4])

Acest procedeu diferă de precedentul prin aceea că injecția de agent reducător de NOx se face fără a se recurge la un catalizator, motiv pentru care este şi mai ieftin.

Procedeul Thermal DeNOx

Procedeul a fost pus al punct de firma Exxon şi constă în injecția de amoniac în gazele de ardere în fereastră de temperatură (870 ... 1200) ^{o}C, rezultatul fiind formarea radicalului NH_2, care intră apoi în reacțiile:

$$NH_2 + NO \rightarrow NNH + OH \tag{8.25}$$

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O \tag{8.26}$$

Compusul NNH fie se descompune conform reacției:

$$NNH \rightarrow N_2 + H \tag{8.27}$$

fie reacționează cu oxigenul:

$$NNH + O_2 \rightarrow N_2 + HO_2 \tag{8.28}$$

Reacțiile (8.26) şi (8.27) sunt la originea următorului lanț de reacții în care radicalul NH_2 se regenerează, reintrând apoi în reacții de tipul (8.25) şi (8.26) şi amplificând astfel efectul pozitiv al proceselor de reducere:

$$H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2 \tag{8.29}$$

$$H + O_2 \rightarrow OH + O \tag{8.30}$$

$$O + NH_3 \rightarrow OH + NH_2 \tag{8.31}$$

---

[4] Eng.: *Selective Non-Catalytic Reduction*

$$OH + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_2 \quad (8.32)$$

Există o limită superioară a temperaturii pentru reacțiile din cadrul procedeului Thermal DeNOx, deoarece reacția (8.30) are efect direct asupra reacției:

$$NH_2 + O \rightarrow H + HNO \quad (8.33)$$

HNO se descompune imediat în NO şi H:

$$HNO + M \rightarrow H + NO + M \quad (8.34)$$

astfel încât cele două reacții de mai sus au drept rezultat net reconvertirea NH_2 în NO, Drept urmare, amoniacul fie poate reduce NO, fie produce NO prin intermediul radicalului NH_2. Cu cât creşte temperatura, cu atât creşte şi rata de formare a atomilor de oxigen (conform reacției (8.30)). Există o limită dincolo de care reducerea NO dată de reacțiile (8.25) şi (8.26) este contrabalansată de formarea de NO prin mecanismul descris de reacțiile (8.33) şi (8.34). Această limită nu trebuie atinsă.

Procedeul RAPRENOx

Acest procedeu constă în injecția de acid cianuric în gazele de ardere, rezultând N_2O, care este totuşi un gaz cu efect de seră. Reacțiile mecanismului de reducere sunt:

$$(HOCN)_3 \rightarrow 3HNCO \quad (8.35)$$

$$HNCO + OH \rightarrow NCO + H_2O \quad (8.36)$$

$$HNCO + OH \rightarrow NH_2 + CO_2 \quad (8.37)$$

$$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO \quad (8.38)$$

Procedeul NOxOUT

Pus la punct de firma Nalco Fuel Tech, procedeul se bazează pe injecția de

uree ($CO(NH_2)_2$)în gazele de ardere. Reacțiile sunt:

$$CO(NH_2)_2 + 2NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O \qquad (8.39)$$

Temperatura optimă este de (870 ... 1100) °C, factori favorizanți fiind un timp de rezidență crescut şi o bună amestecare.

Reducerea selectivă necatalitică are ca principal dezavantaj faptul că prin această tehnică de reducere a NOx, cresc emisiile de CO şi NH_2, iar dacă amestecarea este insuficientă, poate rămâne amoniac care nu a intrat în reacție şi care se regăseşte în gazele de ardere.

c. Reducerea catalitică

Procedeul se mai numeşte şi „curățare catalitică", deoarece nu necesită un reducător, fiind suficient doar catalizatorul. Monoxidul de azot reacționează cu CO în prezența catalizatorului conform reacției:

$$NO + CO \xrightarrow{\text{catalizator}} N_2 + CO_2 \qquad (8.40)$$

8.3. OXIZII DE SULF

Sulful ca atare este inofensiv şi în general puțin reactiv, dar oxizii acestuia produşi în procesele de ardere sunt nocivi, făcând parte din categoria poluanților atmosferici. Cei mai importanți sunt SO_2 şi SO_3. Primul se formează la temperaturi ridicate, al doilea formându-se la temperaturi mai joase. De aceea, din punct de vedere al arderii, dioxidul de sulf este cel care predomină, motiv pentru care accentul va cădea pe acesta. De exemplu, într-o instalație de ardere, raportul de formare este de (40 ... 80):1 în favoarea dioxidului de sulf, datorită temperaturilor ridicate ale procesului [40].

Dioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros pătrunzător, uşor de sesizat, şi care este uşor solubil în apă, formând acidul sulfuros (H_2SO_3).

8.3.1. Mecanisme de formare

Mecanismele de formare ale SO_2 şi SO_3 sunt date de reacțiile:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (8.41)$$

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (8.42)$$

La temperatură ambiantă, formarea SO_3 este net favorizată. Acesta intră în reacție cu apa din atmosferă şi formează acid sulfuric, care este extrem de coroziv şi nociv:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (8.43)$$

8.3.2. Surse

Principala sursă de sulf o constituie combustibilii solizi (cărbune: aprox. 1%) şi cei lichizi (păcura: 2%). Nu sunt totuşi de neglijat şi alte surse, cum ar fi materiile prime supuse prelucrării prin procese termice: de exemplu, piritele în industria prelucrării cuprului.

8.3.3. Efecte

Efectele directe şi indirecte ale emisiilor de oxizi de sulf se exercită asupra sănătății (efecte directe: iritarea căilor respiratorii, agravarea afecțiunilor respiratorii cum ar fi astmul) şi asupra mediului (efecte indirecte: ploaia acidă). Aceasta, fiind corozivă, atacă organismele vii (plante, insecte etc.) şi structurile metalice şi clădirile.

8.3.4. Reducerea şi controlul emisiilor de oxizi de sulf

Metodele de reducere şi control sunt aceleaşi ca la oxizii de azot: tratare preliminară, modificare procesului, modificarea arderii şi tratarea post-ardere a gazelor de ardere.

8.3.4.1. Tratarea preliminară

Metoda se mai numeşte şi *desulfurarea combustibilului*, deoarece presupune o tratare a acestuia astfel încât sulful de constituție să fie îndepărtat prin reacții chimice. Spre exemplu, la combustibilii lichizi, desulfurarea se face prin reducere catalitică.

8.3.4.2. Modificarea procesului

În cadrul acestei metode, fie se recurge la o altă metodă de obținere a căldurii decât arderea unui combustibil cu conținut de sulf (de exemplu încălzirea electrică), fie se caută un înlocuitor fără sulf pentru materialul cu conținut de sulf ce trebuie prelucrat termic.

8.3.4.3. Modificarea arderii

Este o metodă în general dificil de aplicat şi costisitoare. Exemple:

a. Arderea în pat fluidizat cu aditivi

Este cazul cărbunelui bogat în sulf, care se arde în pat fluidizat în prezența calcarului, care reduce sulful la sulfat de calciu ($CaSO_4$).

b. Gazificarea cărbunelui

Prin acest procedeu, sulful din cărbune este convertit în hidrogen sulfurat (H_2S), care apoi este prelucrat în aşa-numitul **procedeu Claus**:

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S + H_2O \tag{8.44}$$

8.3.4.4. Tratarea post-ardere a gazelor de ardere

Metoda se mai numeşte şi *desulfurarea gazelor de ardere*şi se aplică fie prin tehnici neregenerabile, fie prin tehnici regenerabile, ambele în variantele umedă sau uscată. În tehnicile neregenerabile substanța reducătoare nu se regenerează rezultând un nămol care apoi este aruncat, pe când în cele regenerabile, substanța reducătoare se regenerează şi rezultă sulf sau compuşi ai acestuia care pot fi apoi utilizați în alte aplicații. Exemple de procedee de tratare post-ardere:

a. Reducerea cu var în mediu umed

Este un procedeu neregenerabil, în urma căruia rezultă $CaSO_4$ sau $CaSO_3$. După separare din nămol, amestecul de sulfat şi sulfit se depozitează în halde, putând fi apoi utilizat ca umplutură la restaurarea zonelor degradate.

b. Procedeul cu amoniac

Constă în absorbția în mediu umed a amoniacului, în care gazele de ardere, în prealabil filtrate pentru îndepărtarea cenuşii, sunt răcite şi puse în contact cu o soluție apoasă de amoniac, care absoarbe rapid SO_2, rezultând sau sulfat de amoniu, sau sulf şi acid sulfuric, care pot fi apoi utilizate în alte procese.

c. Procedeul Wellman-Lord

Procedeul constă în reacția în mediu umed a dioxidului de sulf din gazele de ardere cu sulfitul de sodiu, care-l absoarbe, rezultând bisulfit de sodiu:

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3 \tag{8.45}$$

Răcind bisulfitul, acesta se transformă în pirosulfit de sodiu (care precipită)

şi apă:

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O \tag{8.46}$$

Încălzind cu abur produşii reacţiei (8.46), cele două reacţii de mai sus se inversează, permiţând regenerarea sulfitului de sodiu şi separarea dioxidului de sulf, care poate fi valorificat pentru obţinerea acidului sulfuric.

$$Na_2S_2O_5 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3 \tag{8.47}$$

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \tag{8.48}$$

8.4. MONOXIDUL DE CARBON

Sursa principală de monoxid de carbon o constituie arderea incompletă a carbonului din combustibil. Cele mai importante emisii sunt cele provenite de la motoarele cu ardere internă.

Monoxidul de carbon este un gaz incolor, inodor şi inflamabil. Este un gaz foarte toxic şi periculos deoarece are o acţiune extrem de insidioasă (nu are efect iritant şi deci prezenţa sa în aer nu este sesizată). Inhalarea monoxidului de carbon duce la asfixiere deoarece blochează absorbţia oxigenului de către hemoglobină (afinitatea acesteia faţă de CO este de aproximativ 300 ori mai mare decât pentru oxigen). Monoxidul de carbon este periculos chiar şi la concentraţii mici, mai ales că victima nu este conştientă de faptul că este intoxicată. Fig. 8.3. ilustrează efectele monoxidului de carbon la diverse concentraţii funcţie de timpul de expunere [24].

8.4.1. Mecanism de formare

Formarea CO este rezultatul arderii incomplete a carbonului, care se opreşte la stadiul intermediar de monoxid de carbon, atunci când aerul de ardere este insuficient (amestec bogat). La instalaţiile de ardere mai vechi nu se punea problema formării de CO, deoarece acestea funcţionau cu un uşor exces de aer. La cele moderne însă, care sunt concepute pentru reducerea altor poluanţi, monoxidul de carbon se poate forma ca o consecinţă a condiţiilor de ardere impuse (de exemplu, la arderea în trepte, la care există o regiune de ardere cu amestec bogat, care favorizează formarea CO). În plus, temperaturile de ardere ridicate sunt un

factor favorizant, deoarece la aceste temperaturi disocierea este intensă, o parte din CO_2 disociindu-se în CO. În acest caz, este de dorit o răcire lentă a gazelor de ardere, care favorizează recombinarea CO, adică trecerea înapoi în CO_2. La o răcire rapidă se constată o creştere cu câteva ordine de mărime a conținutului de CO din gazele de ardere față de condițiile de echilibru. Aceasta este explicația emisiilor însemnate de CO ale motoarelor cu ardere internă, la care exact aceste condiții sunt îndeplinite.

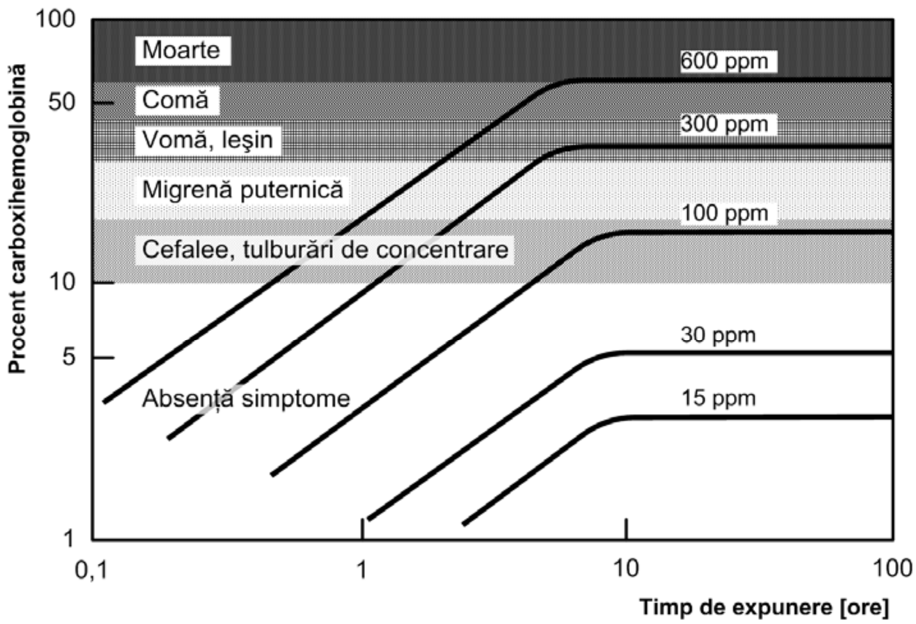


Fig. 8.3. Efectele expunerii la diverse concentrații de monoxid de carbon

Există o fereastră de temperaturi în care atât formarea de NOx, cât şi producerea de CO ating valori acceptabile sau minime. Figura 8.4. ilustrează acest lucru [33].

8.4.2. Efecte

În afară de pericolul deosebit reprezentat de toxicitatea ridicată, monoxidul de carbon prezintă şi riscul de inflamabilitate. Acest risc este însă minor, deoarece implică concentrații ridicate şi o temperatură de aprindere mare, condiții care nu se întâlnesc deobicei în practică.

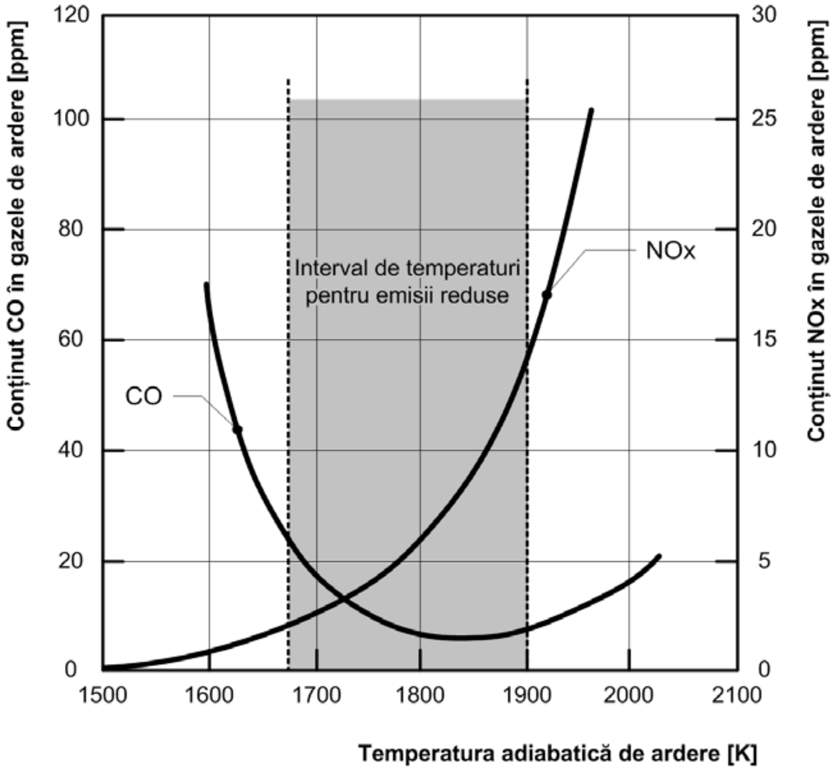


Fig. 8.4. Emisiile de oxizi de azot şi de monoxid de carbon funcție de temperatură

8.4.3. Reducere

Reducerea emisiilor de monoxid de carbon se face prin cataliză la temperatură scăzută (400 .. 500)^{o}C, catalizatorul fiind rodiul. Prin creşterea temperaturii, procesul de reducere se intensifică. Prezența dioxidului de sulf în gazele de ardere trebuie evitată, deoarece acesta inhibă acțiunea catalizatorului.

8.5. FUNINGINEA

Funinginea este rezultatul arderii incomplete a combustibilului şi se formează în special la combustibilii lichizi grei şi la cărbune, la care procesele

preliminare arderii propriu-zise (degajarea volatilelor) lasă în urmă fracțiuni bogate în carbon; or, cu cât raportul C/H al combustibilului este mai ridicat, cu atât acesta este mai predispus la formarea funinginii. De aceea, funinginea apare la combustibilii cu C/H = 1 ... 8.

Funinginea este formată din hidrocarburi aromatice policiclice, o particulă constând din agregate în formă de catene din sfere (numite *particule primare*), care conțin între 10^5 şi 10^6 atomi de carbon şi care au diametrele între 20 şi 50 nm [32].

Formarea de funingine în flacără are un rol pozitiv, deoarece funinginea arde cu flacără luminoasă, fapt care îmbunătăţeşte în mod semnificativ calitățile radiante ale flăcării şi intensificând astfel transferul de căldură. La combustibilii cu flacără puțin luminoasă (de exemplu gazul natural, care arde cu flacără albastră), formarea de funingine este stimulată prin aşa numita *carburare* a flăcării, adică crearea unei zone de ardere cu amestec bogat care produce particule de carbon nears (funingine) şi care ajungând în regiuni mai bogate în oxigen se aprind şi ard, mărind luminozitatea flăcării şi deci capacitatea acesteia de a radia căldură.

Dacă particula de funingine nu are posibilitatea de a arde, atunci aceasta va fi evacuată în atmosferă, poluând. De exemplu, atunci când particulele de fum pătrund în zone reci ale flăcării sau intră în contact cu suprafețe reci, sau pur şi simplu nu au suficient timp pentru a arde (timp de rezidență redus), atunci sunt întrunite condițiile pentru emisiile de funingine. Particulele de funingine sunt lipicioase, ele aderând la suprafețele cu care vin în contact şi aglomerându-se sub formă de depuneri care pot perturba în mod semnificativ funcționarea instalației de ardere (înfundarea canalelor de fum de secțiune mică, înfundarea dispozitivelor instalației de reducere a emisiilor poluante etc.).

Efectele negative generate de emisiile de funingine constau în:

– reducerea vizibilității;
– stimularea formării ceței (particulele de funingine constituie centri de condensare ideali pentru umiditatea din aerul suprasaturat);
– reducerea radiației solare care ajunge la sol, cu impact asupra temperaturii locale şi în special asupra plantelor (fotosinteza);
– depunerea pe diverse suprafețe: în afara afectului inestetic, în anumite condiții compuşii din funingine pot deveni corozivi, atacând suprafețele structurilor metalice şi ale construcțiilor, şi afectând plantele prin toxicitate;
– afectarea stării de sănătate a oamenilor şi animalelor, prin acțiunea iritantă asupra aparatului respirator şi prin agravarea afecțiunilor respiratorii.

Reducerea emisiilor de funingine se poate face prin mai multe metode, dintre care cele mai des utilizate sunt:

- filtrarea cărbunelui pentru reținerea particulelor fine, care prezintă risc crescut de formare a funinginii;
- înlocuirea combustibililor lichizi grei şi a cărbunelui cu combustibili cu risc scăzut de formarea a funinginii (gazul natural);
- recircularea gazelor de ardere cu particule de funingine, astfel încât acestea să poată arde integral;
- oxicombustia: ardere cu aer îmbogățit în oxigen, astfel încât acesta să fie suficient pentru arderea completă a combustibilului;
- creşterea timpului de rezidență a particulelor de funingine în instalația de ardere, prin crearea de turbulență (această îmbunătățeşte şi amestecarea) şi prin turbionare. În acest fel, timpul petrecut de particulă în incinta de ardere este suficient pentru degajarea volatilelor şi arderea carbonului fix;
- separarea funinginii înainte de coş:
  - gravitațională prin decantare în camere de liniştire;
  - dinamică prin centrifugare în cicloane;
  - electrostatică;
  - prin filtrare;
  - prin reținere pe suprafețe umede sau prin pulverizare de apă în curentul de gaze de ardere (scrubere umede).

BIBLIOGRAFIE

1. Alcock C.B., *Thermochemical Processes. Principles and Models*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001
2. Bărănescu G., *Calculul proceselor de ardere*, Editura Academiei, 1955
3. Baukal C.E,. *Heat Transfer in Industrial Combustion*.: CRC Press, Boca Raton, FL, 2000
4. Baukal C.E., *Industrial Combustion Pollution and Control*, Marcel Dekker Inc., New York, 2004
5. Baulch D. L., et.al., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 34, No. 3, 2005
6. Beggs C., *Energy: Management, Supply and Conservation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002
7. Boubel R.W., Fox D.L., Turner D.B., Stern A.C., *Fundamentals of Air Pollution*, Academic Press, San Diego, 1997
8. Boyes W. (Editor), *Instrumentation Reference Book*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003
9. Buhre B.J.P.,. Elliott L.K, Sheng C.D., Gupta R.P.,. Wall T.F, *Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation*, Progress in Energy and Combustion Science 31, 283–307, Elsevier Ltd. 2005
10. Buinevicius K., Puida E., Narbutas L., *Reduction of Nitrogen Oxides Formation DuringGas Burning*. Proceedings of 5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Lisbon, Portugal, Vol. II, pp. 617–622, 2000
11. Cheremisinoff N.P., *Handbook Of Air Pollution Prevention And Control*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002
12. Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenshtein G.I., *Chemical Kinetics-Fundamentals And New Developments*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2003

13. Dullien F.A.L., *Introduction to Industrial Gas Cleaning*. Academic Press, San Diego, CA, 1989

14. Dumitraşcu Gh., Horbaniuc B., *Influence of Oxy-Combustion Combined with Steam Injection in Gas Turbine,* Proceedings of the 2nd International Conference on Thermal Engines and Environmental Engineering METIME 07, Galați, Section C (on CD), 2007

15. Dumitraşcu Gh., O. Marin, Charon O., Horbaniuc B., *Les influences du refroidissement intermédiaire par humidification adiabatique, de l'injection de vapeur et de la combustion enrichie en oxygène sur les systèmes de cogénération à turbines à gaz,* Travaux du Colloque Franco-Roumain "Energie-Environnement-Economie et Thermodynamique", COFRET'02, Bucureşti, 130-137, 2002

16. Dumitraşcu Gh., O. Marin, Charon O., Horbaniuc B., *The Influences of the Compression Interstage Cooling by Adiabatic Humidification, of the Steam Injection, and of the Oxygen-Enriched Combustion upon the Gas Turbine Co-Generation Systems*, Preprints of the International Conference "Cooling, Heating, and Power Generation Systems", Paris, Conservatoire national des arts et des métiers, ,vol. II, 203-209, 2001

17. El-Mahallawy F., El-Din Habik S., *Fundamentals And Technology Of Combustion*, Elsevier, Amsterdam, 2002

18. Fenimore C.P. *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*. Thirteenth Symposium (International) on Combustion., The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 373–380, 1971.

19. Fenimore C.P., *Studies of fuel-nitrogen in. rich flame gases*. 17^{th} Int. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 661–670, 1979.

20. Ferguson C.R., Kirkpatrick A.T., *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*, John Wiley & Sons, New York, 2001

21. Graetzel M., Infelta P., *The Bases of Chemical Thermodynamics*, Universal Publisher, Parkland, Florida, 2000.

22. Heck R.M., Farrauto R.J., *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.

23. Hester R.E., Harrison R.M., *Environmental Impact of Power Generation*, The Royal Society of Chemistry, London 1999

24. Honegger U., *Gas turbine combustion modeling for a parametric emissions monitoring system*, MS Thesis, Kansas State University, Manhattan, Kansas, 2007

25. Horbaniuc B., Dumitraşcu Gh., *Algorithm for Oxygen-Enriched Combustion*, Bul. Ins. Polit. Iaşi, LIV (LVIII), fasc.2, Constr. Maşini, 247-252, 2008

26. Horbaniuc B., Dumitraşcu Gh., *Possibilities to Implement Oxy-Combustion in Steam Boilers,* Proceedings of the 2nd International Conference on Thermal Engines and Environmental Engineering METIME 07, Galați, vol. 2, 77-84, 2007

27. Horbaniuc B. Dumitraşcu Gh., O. Marin, Charon O., *Oxygen-Enriched Combustion in Supercritical Steam Boilers,* Proceedings of ECOS'01 "Efficiency, Cost, Optimization, Simulation And Environmental Aspects Of Energy Systems And Processes", and the First International Conference on Applied Thermodynamics, Istanbul, (Editor A. Öztürk), ISBN 975-97568-2-2, vol. II, 485-495, 2001

28. Horbaniuc B., Marin O., Dumitraşcu Gh., Charon O., *Oxygen-Enriched Combustion in Supercritical Steam Boilers,* Energy – The International Journal, Elsevier Science Ltd., 29, 427-448, 2004

29. Horbaniuc B., O.Marin, Dumitraşcu Gh., *Implémentation de la combustion à air enrichi en oxygène dans les chaudières supra-critiques*, Colloque Franco-Roumain "Energie, Environnement, Economie et Thermodynamique", COFRET'04, Nancy, Franța, (éditeurs A. Dobrovicescu, M. Feidt), 79-84, 2004

30. Kundu P.K., Cohen I.M., *Fluid Mechanics*, Academic Press, San Diego, 2002

31. Kutz M. (Editor), *Mechanical Engineers' Handbook - Energy and Power* (3rd Edition), John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2006

32. Law C.K., *Combustion Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006

33. Lefebvre, A.H., *Gas Turbine Combustion*, Taylor & Francis, Philadelphia, 1999

34. Miller B.G., *Coal Energy Systems*, Elsevier, Amsterdam, 2006

35. Moran, M. J., Tsatsaronis, G. *Engineering Thermodynamics*, *The CRC Handbook of Thermal Engineering.* Ed. Frank Kreith, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000

36. Mullinger P., Jenkins B., *Industrial and Process Furnaces: Principles, Design and Operation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2008

37. Ražnević K., Tabele şi diagrame termodinamice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978

38. Sonntag E., Van Wylen G., *Introduction to Thermodynamics. Classical & Statistical. (Second Edition)*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1982

39. Ungureanu C., Pănoiu N., Zubcu V., Ionel I., *Combustibili. Instalații de ardere. Cazane de abur*, Ed. "Politehnica", Timişoara, 1998

40. Wark K., Warner C.F., *Air Pollution: Its Origin and Control*, 2nd edn. Harper & Row, New York, 1981

41. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., *Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation (4th Edition)*, Springer-Verlag Berlin, 2006

42. Weiner R.F., Mathews R.A., *Environmental Engineering*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003

43. Winterborne D.E., *Advanced Thermodynamics for Engineers*, Arnold, London, 1998

ANEXĂ

BOIL COMBUSTION

```
'                  COMPUTER PROGRAM "BOIL COMBUSTION 1"
'                  **********    n2 > 0    *********


'****************************************************************************
'****************************************************************************
'****                                                                    ****
'****  COMPUTER PROGRAM FOR THE CALCULUS OF THE FLUE GASES TEMPERATURE  ****
'****                                                                    ****
'****************************************************************************
'****************************************************************************

CLS

'LPRINT "                     BOIL COMBUSTION 1"
'LPRINT "           **********    n2 > 0    *********"
'LPRINT
'LPRINT "COMPUTER PROGRAM FOR THE CALCULUS OF THE FLUE GASES TEMPERATURE"
'LPRINT "


n = 5
DIM a(n, n), b(n), t(n), x(n)



  'INPUT DATA
  '=======================================================

        'FUEL COMPOSITION
        '----------------
                ch4 = .865
                c2h6 = .079
                c3h8 = .022
                c4h10 = .003
                co2 = .005
                n2 = .026

        'LOWER HEATING VALUE OF FUEL [kJ/m3]
        '-----------------------------------
                qi = 38357

        'TEMPERATURES [K]
        '----------------
         'air temperature
                t0 = 299
         'preheat air temperature
                tph = 590


        'ENTHALPIES OF FORMATION [kJ/m3]
        '-------------------------------
         'Fuel components:
```

```
                hfch4 = -3340.46
                hfc2h6 = -3777.42
                hfc3h8 = -4633.13
                hfc4h10 = -5628.1
         'Air and flue gases components:
                hfco2 = -17557
                hfco = -4931.25
                hfh2o = -10789.1
                hfoh = 1760.64
                hfo = 11117.83
                hfh = 9525.44
                hfno = 4041.76
                hfn = 21087.1


        'AIR HUMIDITY
        '------------
                'xh = .011
                xh = 0

        'VOLUME FRACTIONS IN DRY AIR
        '--------------------------
         'oxygen fraction
                INPUT "oxygen fraction in dry air = "; xoxd
         'nitrogen fraction
                INPUT "nitrogen fraction in dry air = "; xnid

        'EXCESS AIR
        '----------
                INPUT "lambda = "; lambda

  '========================================================

PRINT
PRINT "CH4 fraction (ch4) = "; ch4
PRINT "C2H6 fraction (c2h6) = "; c2h6
PRINT "C3H8 fraction (c3h8) = "; c3h8
PRINT "C4H10 fraction (c4h10) = "; c4h10
PRINT "CO2 fraction (co2) = "; co2
PRINT "N2 fraction (n2) = "; n2
PRINT "lower heating value (qi) = "; qi; "kJ / m3 fuel"
PRINT "air temperature (t0) = "; t0; "K"
PRINT "preheat air temperature (tph) = "; tph; "K"
PRINT "air humidity (xh) = "; xh; "kg water / kg dry air"
PRINT "oxygen fraction in dry air (xoxd) = "; xoxd
PRINT "nitrogen fraction in dry air (xnid) = "; xnid
PRINT "lambda = "; lambda
PRINT


PRINT "PRINT THE ABOVE RESULTS ON THE PRINTER?"
PRINT
PRINT "Hit 'y' for YES and 'n' for NO"
PRINT

DO
 pr$ = INKEY$
LOOP UNTIL pr$ = "y" OR pr$ = "n"

IF pr$ = "y" THEN
        GOTO 10
   ELSEIF pr$ = "n" THEN
        GOTO 20
END IF


10 LPRINT
LPRINT "CH4 fraction (ch4) = "; ch4
LPRINT "C2H6 fraction (c2h6) = "; c2h6
LPRINT "C3H8 fraction (c3h8) = "; c3h8
LPRINT "C4H10 fraction (c4h10) = "; c4h10
LPRINT "CO2 fraction (co2) = "; co2
LPRINT "N2 fraction (n2) = "; n2
LPRINT "lower heating value (qi) = "; qi; "kJ / m3 fuel"
```

```
LPRINT "air temperature (t0) = "; t0; "K"
LPRINT "preheat air temperature (tph) = "; tph; "K"
LPRINT "air humidity (xh) = "; xh; "kg water / kg dry air"
LPRINT "oxygen fraction in dry air (xoxd) = "; xoxd
LPRINT "nitrogen fraction in dry air (xnid) = "; xnid
LPRINT "lambda = "; lambda


  'VOLUME OF COMBUSTION AIR
  '========================

20


'Minimum volume of oxygen (voxm)
        voxm = 2 * ch4 + 3.5 * c2h6 + 5 * c3h8 + 6.5 * c4h10

'Minimum volume of nitrogen (vnim)
        vnim = xnid * voxm / xoxd

'Minimum volume of dry air (vadrym)
        vadrym = voxm / xoxd

'Minimum volume of humid air (vam)
        vam = vadrym * (1 + 1.61 * xh)

'Necessary volume of combustion air (va)
        va = lambda * vam


  'FLUE GASES VOLUMES
  '==================

'Volume of carbon dioxyde in flue gases (vcdifg)
        vcdifg = ch4 + 2 * c2h6 + 3 * c3h8 + 4 * c4h10 + co2

'Volume of water vapour in humid air (vwha)
        vwha = 1.61 * xh * lambda * vadrym

'Volume of water vapour in flue gases (vwfg)
        vwfg = 2 * ch4 + 3 * c2h6 + 4 * c3h8 + 5 * c4h10 + vwha

'Volume of excess oxygen in flue gases (voxexfg)
        voxexfg = (lambda - 1) * voxm

'Volume of nitrogen in flue gases (vnifg)
        vnifg = lambda * vnim + n2

'Volume of flue gases (vfg)
        vfg = vcdifg + vwfg + voxexfg + vnifg


  'VOLUME FRACTIONS OF COMPONENTS IN COMBUSTION AIR
  '================================================

'Oxygen fraction in combustion air (xox)
        xox = voxm / vam
'Nitrogen fraction in combustion air (xni)
        xni = vnim / vam
'Water vapour fraction in combustion air (xw)
        xw = vwha / va


'         OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO
'              CALCULUS OF THE ADIABATIC FLAME TEMPERATURE
'         OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO

t1 = t0
t2 = tph

GOSUB integrals

qph = va * (xox * iox + xni * ini + xw * iw)
```

```
left = qi + qph

t = 1000
t2 = t

100 GOSUB integrals
right = vcdifg * icdi + vwfg * iw + voxexfg * iox + vnifg * ini
fc = right - left
GOSUB spheat
fp = vcdifg * cpcdi + vwfg * cpw + voxexfg * cpox + vnifg * cpni
tn = t - fc / fp

        IF ABS(tn - t) <= .1 THEN
                GOTO 200
           ELSE
                t = tn
                t2 = t
                GOTO 100
        END IF

200 tfg = tn


y1 = vcdifg
y2 = vwfg
y3 = vnifg
y4 = voxexfg


PRINT "####################################################################"
PRINT "adiabatic flame temperature ="; tfg
PRINT "y1 (VCO2)= "; vcdifg; TAB(25); "y2 (VH2O)= "; vwfg
PRINT "y3 (VN2) = "; vnifg; TAB(25); "y4 (VO2) = "; voxexfg
PRINT "####################################################################"
PRINT
PRINT "PRINT THE ABOVE DATA ON THE PRINTER?"
PRINT
PRINT "Hit 'y' for YES and 'n' for NO"
PRINT

DO
 pr$ = INKEY$
LOOP UNTIL pr$ = "y" OR pr$ = "n"

IF pr$ = "y" THEN
        GOTO 123
   ELSEIF pr$ = "n" THEN
        GOTO 124
END IF


123 LPRINT "####################################################################"
LPRINT "adiabatic flame temperature ="; tfg
LPRINT "y1 (VCO2)= "; vcdifg; TAB(25); "y2 (VH2O)= "; vwfg
LPRINT "y3 (VN2) = "; vnifg; TAB(25); "y4 (VO2) = "; voxexfg
LPRINT "####################################################################"




'     OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO
'        CALCULUS OF THE FLUE GASES TEMPERATURE AFTER DISSOCIATION
'     OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO

124

INPUT "Start temperature ="; tfg
tfgn = tfg
GOTO 2222
```

```
2221

PRINT "increase temperature by 10 deg"
tfg = tfg + 10
tfgn = tfg

2222


GOSUB dissoc


t1 = t0
t2 = tph

GOSUB integrals

hfuel = ch4 * (hfch4 + ich4) + c2h6 * (hfc2h6 + ic2h6)
hfuel = hfuel + c3h8 * (hfc3h8 + ic3h8) + c4h10 * (hfc4h10 + ic4h10)
hfuel = hfuel + co2 * (hfco2 + icdi) + n2 * ini

hair = va * (xox * iox + xni * ini + xw * (hfh2o + iw))

left = hfuel + hair

t = 1000
t2 = t

110 GOSUB integrals

right = vcdid * (hfco2 + icdi) + vwd * (hfh2o + iw) + vh2d * ih2
right = right + vcod * (hfco + ico) + voxd * iox + vohd * (hfoh + ioh)
right = right + vod * (hfo + io) + vhd * (hfh + ih) + vnid * ini
right = right + vnod * (hfno + ino) + vnd * (hfn + in)

fc = right - left

GOSUB spheat

fp = vcdid * cpcdi + vwd * cpw + vh2d * cph2 + vcod * cpco + voxd * cpox
fp = fp + vohd * cpoh + vod * cpo + vhd * cph + vnid * cpni + vnod * cpno
fp = fp + vnd * cpn

tn = t - fc / fp


        IF ABS(tn - t) <= .5 THEN
                GOTO 210
           ELSE
                t = tn
                t2 = t
                GOTO 110
        END IF

210 tfgn = tn


PRINT "tfg = "; tfg; "tfgn = "; tfgn
PRINT

dtemp = ABS(tfg - tfgn)


        IF dtemp <= 2 THEN
                tfg = (tfg + tfgn) / 2
                tfgn = tfg
                GOSUB dissoc
                PRINT
                PRINT "         OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO"
                PRINT "         OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO"
                PRINT "         OOOOOO                                       OOOOOO"
                PRINT "         OOOOOO                GO BACK !              OOOOOO"
                PRINT "         OOOOOO                                       OOOOOO"
                PRINT "         OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO"
```

```
            PRINT "         0000000000000000000000000000000000000000000000000"
            PRINT
            PRINT "Hit any key to continue"

            DO
            h$ = INKEY$
            LOOP UNTIL h$ <> ""

            GOTO 6666
       ELSEIF dtemp <= 5 THEN
            PRINT "increase temperature by .1 deg"
            tfg = tfg + .1
            tfgn = tfg
            GOTO 2222
       ELSEIF dtemp <= 10 THEN
            PRINT "increase temperature by .5 deg"
            tfg = tfg + .5
            tfgn = tfg
            GOTO 2222
       ELSEIF dtemp <= 50 THEN
            PRINT "increase temperature by 1 deg"
            tfg = tfg + 1
            tfgn = tfg
            GOTO 2222
        END IF

GOTO 2221

6666 tt = tfgn

GOSUB printing


2001 END


eqconst:

SELECT CASE r


CASE 1

'------------------------------
'H2 = 2H dissociation reaction
'------------------------------


IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range11
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range12
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range13
   ELSEIF t <= 4000 THEN
        GOSUB range14
   ELSE
        GOSUB range15
END IF


GOSUB gauss

v7 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k7 = EXP(v7)

'PRINT "log K7 = "; v7
'PRINT "K7 ="; k7
```

```
CASE 2

'------------------------------
'O2 = 2O dissociation reaction
'------------------------------


IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range21
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range22
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range23
   ELSEIF t <= 4000 THEN
        GOSUB range24
   ELSE
        GOSUB range25
END IF


GOSUB gauss

v5 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k5 = EXP(v5)

'PRINT "log K5 = "; v5
'PRINT "K5 ="; k5



CASE 3

'------------------------------
'N2 = 2N dissociation reaction
'------------------------------

IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range31
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range32
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range33
   ELSEIF t <= 4000 THEN
        GOSUB range34
   ELSE
        GOSUB range35
END IF


GOSUB gauss


v4 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k4 = EXP(v4)

'PRINT "log K4 = "; v4
'PRINT "K4 ="; k4


CASE 4

'-----------------------------------
'2H20 = 2H2+O2 dissociation reaction
'-----------------------------------

IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range41
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range42
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range43
   ELSEIF t <= 4000 THEN
```

```
        GOSUB range44
   ELSE
        GOSUB range45
END IF


GOSUB gauss

v2 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k2 = EXP(v2)

'PRINT "log K2 = "; v2
'PRINT "K2 ="; k2


CASE 5

'----------------------------------
'2H2O = H2+2OH dissociation reaction
'----------------------------------


IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range51
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range52
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range53
   ELSEIF t <= 4000 THEN
        GOSUB range54
   ELSE
        GOSUB range55
END IF


GOSUB gauss

v3 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k3 = EXP(v3)

'PRINT "log K3 = "; v3
'PRINT "K3 ="; k3


CASE 6

'------------------------------------
'2CO2 = 2CO + O2 dissociation reaction
'------------------------------------


IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range61
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range62
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range63
   ELSEIF t <= 4000 THEN
        GOSUB range64
   ELSE
        GOSUB range65
END IF


GOSUB gauss

v1 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k1 = EXP(v1)

'PRINT "log K1 = "; v1
'PRINT "K1 ="; k1
```

```
CASE 7

'-------------------------------------
'N2 + O2 = 2NO dissociation reaction
'-------------------------------------

IF t <= 1600 THEN
        GOSUB range71
   ELSEIF t <= 2400 THEN
        GOSUB range72
   ELSEIF t <= 3200 THEN
        GOSUB range73
   ELSEIF t <= 4000 THEN
        GOSUB range74
   ELSE
        GOSUB range75
END IF


GOSUB gauss

v6 = -x(1) / t + x(2) * LOG(t) + x(3) * t + x(4) * t * t + x(5) * t * t * t
k6 = EXP(v6)

'PRINT "log K6 = "; v6
'PRINT "K6 ="; k6


END SELECT

RETURN


integrals:

icdi = -.1666681 * (t2 - t1) + .136205 * 2 / 3 * (t2 ^ 1.5 - t1 ^ 1.5) - 1.830731E-03 * .5 * (t2 ^ 2 -
t1 ^ 2) + 1.079593E-07 * (t2 ^ 3 - t1 ^ 3) / 3
iw = 6.382172 * (t2 - t1) - 2.589473 * .8 * (t2 ^ 1.25 - t1 ^ 1.25) + .3691934 * 2 / 3 * (t2 ^ 1.5 -
t1 ^ 1.5) - .0016502632# * .5 * (t2 ^ 2 - t1 ^ 2)
ih2 = 2.520969 * (t2 - t1) - 3965.841 * (t2 ^ .25 - t1 ^ .25) + 5197.6443# * LOG(t2 / t1) + 50031.23 *
(t2 ^ (-.5) - t1 ^ (-.5))
ico = 3.0849023# * (t2 - t1) - 5.6807E-04 * (t2 ^ 1.75 - t1 ^ 1.75) - 179.14696# * (t2 ^ .5 - t1 ^ .5)
+ 997.52692# * (t2 ^ .25 - t1 ^ .25)
iox = 1.670028 * (t2 - t1) + 8.968502E-07 * .4 * (t2 ^ 2.5 - t1 ^ 2.5) + 7966.8957# * 2 * (1 / SQR(t2)
- 1 / SQR(t1)) - 105683.9 * (1 / t2 - 1 / t1)
ioh = 3.6381726# * (t2 - t1) - .6698712 * (t2 ^ 1.25 - t1 ^ 1.25) + .0139706 * (t2 ^ 1.75 - t1 ^ 1.75)
- 9.51635E-04 * (t2 ^ 2 - t1 ^ 2)
io = 20.785 * (t2 - t1) / 22.414
ih = 20.785 * (t2 - t1) / 22.414
ini = 1.742661 * (t2 - t1) + 22878.11 * 2 * (1 / SQR(t2) - 1 / SQR(t1)) - 478584.8 * (1 / t2 - 1 / t1)
+ 3.660212E+07 * .5 * (t2 ^ (-2) - t1 ^ (-2))
ino = 2.6449094# * (t2 - t1) - 5.08491E-03 * (t2 ^ 1.5 - t1 ^ 1.5) - 63.007942# * (t2 ^ .5 - t1 ^ .5)
- 6682.3414# * (t2 ^ (-.5) - t1 ^ (-.5))
in = 20.785 * (t2 - t1) / 22.414

ich4 = -30.02008 * (t2 - t1) + 4.963255 * (t2 ^ 1.25 - t1 ^ 1.25) - 2.005422E-02 * (t2 ^ 1.75 - t1 ^
1.75) + 288.998 * (t2 ^ .5 - t1 ^ .5)
ic2h6 = .3076203 * (t2 - t1) + 3.850272E-03 * (t2 ^ 2 / -t1 ^ 2) - 9.520836E-07 * (t2 ^ 3 - t1 ^ 3) +
8.119926E-11 * (t2 ^ 4 - t1 ^ 4)
ic3h8 = -.1803337 * (t2 - t1) + 6.79486E-03 * (t2 ^ 2 / -t1 ^ 2) - 2.336338E-06 * (t2 ^ 3 - t1 ^ 3) +
3.536852E-10 * (t2 ^ 4 - t1 ^ 4)
ic4h10 = .1764076 * (t2 - t1) + 8.280539E-03 * (t2 ^ 2 / -t1 ^ 2) - 2.725975E-06 * (t2 ^ 3 - t1 ^ 3) +
3.901579E-10 * (t2 ^ 4 - t1 ^ 4)


RETURN

spheat:

cpcdi = -.1666681 + .136205 * t ^ .5 - 1.830731E-03 * t + 1.079593E-07 * t ^ 2
cpw = 6.382172 - 2.589473 * t ^ .25 + .3691934 * t ^ .5 - .0016502632# * t
cph2 = 2.520969 - 991.46025# * t ^ (-.75) + 5197.6443# * t ^ (-1) - 25015.615# * t ^ (-1.5)
cpco = 3.0849023# - 9.94124E-04 * t ^ .75 - 89.573481# * t ^ (-.5) + 249.38173# * t ^ (-.75)
cpox = 1.670028 + 8.968502E-07 * t ^ 1.5 - 7966.8957# * t ^ (-1.5) + 105683.9 * t ^ (-2)
```

```
cpoh = 3.6381726# - .837339 * t ^ .25 + .0244486 * t ^ .75 - 1.90327E-03 * t
cpo = 20.785 / 22.414
cph = 20.785 / 22.414
cpni = 1.742661 - 22878.11 * t ^ (-1.5) + 478584.8 * t ^ (-2) - 3.660212E+07 * t ^ (-3)
cpno = 2.6449094# - 7.62737E-03 * t ^ .5 - 31.503971# * t ^ (-.5) + 3341.1707# * t ^ (-1.5)
cpn = 20.785 / 22.414

cpch4 = -30.02008 + 6.204069 * t ^ .25 - 3.509488E-02 * t ^ .75 + 144.499 * t ^ (-.5)
cpc2h6 = .3076203 + 7.700545E-03 * t - 2.856251E-06 * t ^ 2 + 3.24797E-10 * t ^ 3
cpc3h8 = -.1803337 + 1.358972E-02 * t - 7.009012E-06 * t ^ 2 + 1.414741E-09 * t ^ 3
cpc4h10 = .1764076 + 1.656108E-02 * t - 8.177924E-06 * t ^ 2 + 1.560632E-09 * t ^ 3

RETURN


range11:

t(1) = 500: b(1) = -92.827
t(2) = 1000: b(2) = -39.803
t(3) = 1200: b(3) = -30.874
t(4) = 1400: b(4) = -24.463
t(5) = 1600: b(5) = -19.637

RETURN


range12:

t(1) = 1600: b(1) = -19.637
t(2) = 1800: b(2) = -15.866
t(3) = 2000: b(3) = -12.84
t(4) = 2200: b(4) = -10.353
t(5) = 2400: b(5) = -8.276

RETURN


range13:


t(1) = 2400: b(1) = -8.276
t(2) = 2600: b(2) = -6.517
t(3) = 2800: b(3) = -5.002
t(4) = 3000: b(4) = -3.685
t(5) = 3200: b(5) = -2.534

RETURN


range14:


t(1) = 3200: b(1) = -2.534
t(2) = 3400: b(2) = -1.516
t(3) = 3600: b(3) = -.609
t(4) = 3800: b(4) = .202
t(5) = 4000: b(5) = .934

RETURN


range15:

t(1) = 4000: b(1) = .934
t(2) = 4500: b(2) = 2.486
t(3) = 5000: b(3) = 3.725
t(4) = 5500: b(4) = 4.743
t(5) = 6000: b(5) = 5.59

RETURN


range21:
```

```
t(1) = 500:  b(1) = -105.63
t(2) = 1000: b(2) = -45.15
t(3) = 1200: b(3) = -35.005
t(4) = 1400: b(4) = -27.742
t(5) = 1600: b(5) = -22.285


RETURN


range22:

t(1) = 1600: b(1) = -22.285
t(2) = 1800: b(2) = -18.03
t(3) = 2000: b(3) = -14.622
t(4) = 2200: b(4) = -11.827
t(5) = 2400: b(5) = -9.497

RETURN


range23:


t(1) = 2400: b(1) = -9.497
t(2) = 2600: b(2) = -7.521
t(3) = 2800: b(3) = -5.826
t(4) = 3000: b(4) = -4.357
t(5) = 3200: b(5) = -3.072

RETURN


range24:

t(1) = 3200: b(1) = -3.072
t(2) = 3400: b(2) = -1.935
t(3) = 3600: b(3) = -.926
t(4) = 3800: b(4) = -.019
t(5) = 4000: b(5) = .796

RETURN

range25:

t(1) = 4000: b(1) = .796
t(2) = 4500: b(2) = 2.513
t(3) = 5000: b(3) = 3.895
t(4) = 5500: b(4) = 5.023
t(5) = 6000: b(5) = 5.963

RETURN


range31:

t(1) = 500: b(1) = -213.372
t(2) = 1000: b(2) = -99.127
t(3) = 1200: b(3) = -80.011
t(4) = 1400: b(4) = -66.329
t(5) = 1600: b(5) = -56.055


RETURN


range32:

t(1) = 1600: b(1) = -56.055
t(2) = 1800: b(2) = -48.051
t(3) = 2000: b(3) = -41.645
t(4) = 2200: b(4) = -36.391
t(5) = 2400: b(5) = -32.011
```

```
RETURN

range33:

t(1) = 2400: b(1) = -32.011
t(2) = 2600: b(2) = -28.304
t(3) = 2800: b(3) = -25.117
t(4) = 3000: b(4) = -22.359
t(5) = 3200: b(5) = -19.937

RETURN

range34:

t(1) = 3200: b(1) = -19.937
t(2) = 3400: b(2) = -17.8
t(3) = 3600: b(3) = -15.898
t(4) = 3800: b(4) = -14.199
t(5) = 4000: b(5) = -12.66

RETURN

range35:

t(1) = 4000: b(1) = -12.66
t(2) = 4500: b(2) = -9.414
t(3) = 5000: b(3) = -6.807
t(4) = 5500: b(4) = -4.666
t(5) = 6000: b(5) = -2.865

RETURN

range41:

t(1) = 500: b(1) = -105.382
t(2) = 1000: b(2) = -46.326
t(3) = 1200: b(3) = -36.364
t(4) = 1400: b(4) = -29.218
t(5) = 1600: b(5) = -23.842

RETURN

range42:

t(1) = 1600: b(1) = -23.842
t(2) = 1800: b(2) = -19.652
t(3) = 2000: b(3) = -16.29
t(4) = 2200: b(4) = -13.536
t(5) = 2400: b(5) = -11.238

RETURN

range43:

t(1) = 2400: b(1) = -11.238
t(2) = 2600: b(2) = -9.296
t(3) = 2800: b(3) = -7.624
t(4) = 3000: b(4) = -6.172
t(5) = 3200: b(5) = -4.902

RETURN

range44:

t(1) = 3200: b(1) = -4.902
```

```
t(2) = 3400: b(2) = -3.782
t(3) = 3600: b(3) = -2.784
t(4) = 3800: b(4) = -1.89
t(5) = 4000: b(5) = -1.084

RETURN

range45:

t(1) = 4000: b(1) = -1.084
t(2) = 4500: b(2) = .624
t(3) = 5000: b(3) = 1.992
t(4) = 5500: b(4) = 3.12
t(5) = 6000: b(5) = 4.064

RETURN


range51:

t(1) = 500: b(1) = -120.562
t(2) = 1000: b(2) = -52.068
t(3) = 1200: b(3) = -40.566
t(4) = 1400: b(4) = -32.198
t(5) = 1600: b(5) = -26.132

RETURN


range52:

t(1) = 1600: b(1) = -26.132
t(2) = 1800: b(2) = -21.314
t(3) = 2000: b(3) = -17.456
t(4) = 2200: b(4) = -14.296
t(5) = 2400: b(5) = -11.664

RETURN


range53:

t(1) = 2400: b(1) = -11.664
t(2) = 2600: b(2) = -9.438
t(3) = 2800: b(3) = -7.526
t(4) = 3000: b(4) = -5.874
t(5) = 3200: b(5) = -4.424

RETURN


range54:

t(1) = 3200: b(1) = -4.424
t(2) = 3400: b(2) = -3.152
t(3) = 3600: b(3) = -2.176
t(4) = 3800: b(4) = -1.002
t(5) = 4000: b(5) = -.088

RETURN

range55:

t(1) = 4000: b(1) = -.088
t(2) = 4500: b(2) = 1.84
t(3) = 5000: b(3) = 3.378
t(4) = 5500: b(4) = 4.636
t(5) = 6000: b(5) = 5.686

RETURN


range61:
```

```
t(1) = 500: b(1) = -115.232
t(2) = 1000: b(2) = -47.058
t(3) = 1200: b(3) = -35.742
t(4) = 1400: b(4) = -27.684
t(5) = 1600: b(5) = -21.66

RETURN


range62:

t(1) = 1600: b(1) = -21.66
t(2) = 1800: b(2) = -16.994
t(3) = 2000: b(3) = -13.27
t(4) = 2200: b(4) = -10.24
t(5) = 2400: b(5) = -7.72

RETURN


range63:

t(1) = 2400: b(1) = -7.72
t(2) = 2600: b(2) = -5.602
t(3) = 2800: b(3) = -3.788
t(4) = 3000: b(4) = -2.222
t(5) = 3200: b(5) = -.858

RETURN


range64:

t(1) = 3200: b(1) = -.858
t(2) = 3400: b(2) = .338
t(3) = 3600: b(3) = 1.402
t(4) = 3800: b(4) = 2.352
t(5) = 4000: b(5) = 3.198

RETURN

range65:

t(1) = 4000: b(1) = 3.198
t(2) = 4500: b(2) = 4.98
t(3) = 5000: b(3) = 6.394
t(4) = 5500: b(4) = 7.542
t(5) = 6000: b(5) = 8.49

RETURN

range71:

t(1) = 500: b(1) = -40.59
t(2) = 1000: b(2) = -18.776
t(3) = 1200: b(3) = -15.138
t(4) = 1400: b(4) = -12.54
t(5) = 1600: b(5) = -10.588

RETURN


range72:

t(1) = 1600: b(1) = -10.588
t(2) = 1800: b(2) = -9.072
t(3) = 2000: b(3) = -7.862
t(4) = 2200: b(4) = -6.866
t(5) = 2400: b(5) = -6.038

RETURN


range73:
```

```
t(1) = 2400: b(1) = -6.038
t(2) = 2600: b(2) = -5.342
t(3) = 2800: b(3) = -4.742
t(4) = 3000: b(4) = -4.228
t(5) = 3200: b(5) = -3.776

RETURN


range74:

t(1) = 3200: b(1) = -3.776
t(2) = 3400: b(2) = -3.38
t(3) = 3600: b(3) = -3.026
t(4) = 3800: b(4) = -2.712
t(5) = 4000: b(5) = -2.432

RETURN

range75:

t(1) = 4000: b(1) = -2.432
t(2) = 4500: b(2) = -1.842
t(3) = 5000: b(3) = -1.372
t(4) = 5500: b(4) = -.994
t(5) = 6000: b(5) = -.682

RETURN

gauss:


FOR i = 1 TO n
    a(i, 1) = -1 / t(i)
    a(i, 2) = LOG(t(i))
    a(i, 3) = t(i)
    a(i, 4) = t(i) ^ 2
    a(i, 5) = t(i) ^ 3
NEXT i

FOR k = 1 TO n - 1


    FOR i = k + 1 TO n

            c = a(i, k)

        FOR j = k TO n

            a(i, j) = a(i, j) * a(k, k) - a(k, j) * c

        NEXT j

            b(i) = b(i) * a(k, k) - b(k) * c
    NEXT i

NEXT k

x(n) = b(n) / a(n, n)

FOR k = n - 1 TO 1 STEP -1
    sum = 0
    FOR p = k + 1 TO n
        sum = sum + a(k, p) * x(p)
    NEXT p
    x(k) = (b(k) - sum) / a(k, k)
NEXT k

RETURN


dissoc:
```

```
t = tfgn

'1. CO2 (K1)
        r = 6: GOSUB eqconst
'2  H2O=H2+O2 (K2)
        r = 4: GOSUB eqconst
'3. H2O=H2+2OH (K3)
        r = 5: GOSUB eqconst
'4. N2 (K4)
        r = 3: GOSUB eqconst
'5. O2 (K5)
        r = 2: GOSUB eqconst
'6. NO (K6)
        r = 7: GOSUB eqconst
'7. H2 (K7)
        r = 1: GOSUB eqconst


'=================================================================
'PROGRAM FOR THE CALCULUS OF CONSTANTS FOR DISSOCIATION REACTIONS
'=================================================================


'INITIAL STEP
'------------


'***********************************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE CARBON DIOXYDE DISSOCIATION REACTION
'***********************************************************************

a = 0

DO

IF k1 = 0 THEN EXIT DO

fc = 4 * a ^ 2 * (a * y1 + y4)
fc = fc - k1 * (1 - 2 * a) ^ 2 * ((1 + a) * y1 + y2 + y3 + y4)

fp = 8 * a * (a * y1 + y4) + 4 * a ^ 2 * y1
fp = fp + 4 * k1 * (1 - 2 * a) * ((1 + a) * y1 + y2 + y3 + y4)
fp = fp - k1 * (1 - 2 * a) ^ 2 * y1

an = a - fc / fp
dif = ABS(an - a) / an
a = an

LOOP UNTIL dif <= .000001


'***************************************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE WATER DISSOCIATION REACTION (2H2O=2H2+O2)
'***************************************************************************

b = 0

DO

IF k2 = 0 THEN EXIT DO


fc = 4 * b ^ 2 * (b * y2 + y4)
fc = fc - k2 * (1 - 2 * b) ^ 2 * (y1 + (1 + b) * y2 + y3 + y4)

fp = 8 * b * (b * y2 + y4) + 4 * b ^ 2 * y2
fp = fp + 4 * k2 * (1 - 2 * b) * (y1 + (1 + b) * y2 + y3 + y4)
fp = fp - k2 * (1 - 2 * b) ^ 2 * y2


bn = b - fc / fp
```

```
dif = ABS(bn - b) / bn
b = bn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'**************************************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE WATER DISSOCIATION REACTION (H2O=H2+2OH)
'**************************************************************************

c = 0

DO

IF k3 = 0 THEN EXIT DO

fc = 4 * c ^ 3 * y2 - k3 * (1 - 2 * c) ^ 2 * (y1 + (1 + c) * y2 + y3 + y4)

fp = 12 * c ^ 2 * y2 + 4 * k3 * (1 - 2 * c) * (y1 + (1 + c) * y2 + y3 + y4)
fp = fp - k3 * (1 - 2 * c) ^ 2 * y2


cn = c - fc / fp
dif = ABS(cn - c) / cn
c = cn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'****************************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE NITROGEN DISSOCIATION REACTION
'****************************************************************

d = 0

DO

IF k4 = 0 OR y3 = 0 THEN EXIT DO

fc = 4 * d ^ 2 * y3 - k4 * (1 - d) * (y1 + y2 + (1 + d) * y3 + y4)

fp = 8 * d * y3 + k4 * (y1 + y2 + (1 + d) * y3 + y4) - k4 * (1 - d) * y3

dn = d - fc / fp
dif = ABS(dn - d) / dn
d = dn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'**************************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE OXYGEN DISSOCIATION REACTION
'**************************************************************

e = 0

DO

IF k5 = 0 THEN EXIT DO


fc = 4 * e ^ 2 * y4 - k5 * (1 - e) * (y1 + y2 + y3 + (1 + e) * y4)

fp = 8 * e * y4 + k5 * (y1 + y2 + y3 + (1 + e) * y4) - k5 * (1 - e) * y4

en = e - fc / fp
dif = ABS(en - e) / en
e = en

LOOP UNTIL dif <= .000001


IF lambda = 1 THEN
        e = 0
```

```
END IF

'****************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE REACTION O2+N2=2NO
'****************************************************

IF lambda = 1 THEN
        f = 0
   ELSE

f = 0

DO

IF k6 = 0 THEN EXIT DO

fc = 4 * f ^ 2 * y3 - k6 * (1 - f) * (y4 - f * y3)

fp = 8 * f * y3 + k6 * (y4 - f * y3) + k6 * (1 - f) * y3

f1 = f - fc / fp
dif = ABS(f1 - f) / f1
f = f1

LOOP UNTIL dif <= .000001

END IF

'****************************************************************
'CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE HYDROGEN DISSOCIATION REACTION
'****************************************************************

g = 0

DO

IF k7 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + a + a * e) * y1 + (1 + b + c + b * e + 2 * b * g + c * g) * y2
p = p + (1 + d) * y3 + (1 + e) * y4


fc = 4 * g ^ 2 * (2 * b + c) * y2 - k7 * (1 - g) * p

fp = 8 * g * (2 * b + c) * y2 + k7 * p - k7 * (1 - g) * (2 * b + c) * y2

gn = g - fc / fp
dif = ABS(gn - g) / gn
g = gn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'----------------------------------------------------------------
'FINAL STEP WITH COMPLETE RELATIONS
'-----------------------------------------------------------------


'1. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE CARBON DIOXYDE DISSOCIATION REACTION
'**************************************************************************


101 af = 0

DO

IF k1 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + af + af * e) * y1 + (1 + b + c + b * e + 2 * b * g + c * g) * y2
p = p + (1 + d) * y3 + (1 + e) * y4

ppp = ((1 - e) * (af * y1 + b * y2 + y4) - f * y3)
```

```
fc = 4 * af ^ 2 * ppp - k1 * (1 - 2 * af) ^ 2 * p

fp = 8 * af * ppp + 4 * af ^ 2 * (1 - e) * y1 + 4 * k1 * (1 - 2 * af) * p
fp = fp - k1 * (1 - 2 * af) ^ 2 * (1 + e) * y1

afn = af - fc / fp
dif = ABS(afn - af) / afn
af = afn

LOOP UNTIL dif <= .0001


'2. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE WATER DISSOCIATION REACTION (2H2O=2H2+O2)
'******************************************************************************

bf = 0

DO

IF k2 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + a + a * e) * y1 + (1 + bf + c + bf * e + 2 * bf * g + c * g) * y2
p = p + (1 + d) * y3 + (1 + e) * y4

ppp = ((1 - e) * (a * y1 + bf * y2 + y4) - f * y3)

fc = (1 - g) ^ 2 * (2 * bf + c) ^ 2 * ppp - k2 * (1 - 2 * bf - 2 * c) ^ 2 * p

fp = 4 * (1 - g) ^ 2 * (2 * bf + c) * ppp
fp = fp + (1 - g) ^ 2 * (2 * bf + c) ^ 2 * (1 - e) * y2
fp = fp + 4 * k2 * (1 - 2 * bf - 2 * c) * p
fp = fp - k2 * (1 - 2 * bf - 2 * c) * (1 + e + 2 * g) * y2


bfn = bf - fc / fp
dif = ABS(bfn - bf) / bfn
bf = bfn

LOOP UNTIL dif <= .00001


'3. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE WATER DISSOCIATION REACTION (H2O=H2+2OH)
'*****************************************************************************

cf = 0

DO

IF k3 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + a + a * e) * y1 + (1 + b + cf + b * e + 2 * b * g + cf * g) * y2
p = p + (1 + d) * y3 + (1 + e) * y4


fc = 4 * cf ^ 2 * y2 * (1 - g) * (2 * b + cf)
fc = fc - k3 * (1 - 2 * b - 2 * cf) ^ 2 * p

fp = 8 * cf * y2 * (1 - g) * (2 * b + cf) + 4 * cf ^ 2 * y2 * (1 - g)
fp = fp + 4 * k3 * (1 - 2 * b - 2 * cf) * p
fp = fp - k3 * (1 - 2 * b - 2 * cf) ^ 2 * (1 + g) * y2


cfn = cf - fc / fp
dif = ABS(cfn - cf) / cfn
cf = cfn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'4. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE NITROGEN DISSOCIATION REACTION
'*******************************************************************
```

```
df = 0

DO

IF k4 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + a + a * e) * y1 + (1 + b + c + b * e + 2 * b * g + c * g) * y2
p = p + (1 + df) * y3 + (1 + e) * y4


fc = 4 * df ^ 2 * y3 - k4 * (1 - df - f) * p

fp = 8 * df * y3 + k4 * p - k4 * (1 - df - f) * y3


dfn = df - fc / fp
dif = ABS(dfn - df) / dfn
df = dfn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'5. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE OXYGEN DISSOCIATION REACTION
'*****************************************************************

ef = 0

DO

IF k5 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + a + a * ef) * y1 + (1 + b + c + b * ef + 2 * b * g + c * g) * y2
p = p + (1 + d) * y3 + (1 + ef) * y4

ppp = (1 - ef) * (a * y1 + b * y2 + y4) - f * y3

fc = 4 * ef ^ 2 * (a * y1 + b * y2 + y4) ^ 2 - k5 * ppp * p

fp = 8 * ef * (a * y1 + b * y2 + y4) ^ 2 + k5 * (a * y1 + b * y2 + y4) * p
fp = fp - k5 * ppp * (a * y1 + b * y2 + y4)

efn = ef - fc / fp
dif = ABS(efn - ef) / efn
ef = efn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'6. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE REACTION O2+N2=2N
'*****************************************************

ff = 0

DO

IF k6 = 0 THEN EXIT DO

ppp = (1 - e) * (a * y1 + b * y2 + y4) - ff * y3

fc = 4 * ff ^ 2 * y3 - k6 * (1 - d - ff) * ppp

fp = 8 * ff * y3 + k6 * ppp + k6 * (1 - d - ff) * y3

ff1 = ff - fc / fp
dif = ABS(ff1 - ff) / ff1
ff = ff1

LOOP UNTIL dif <= .000001


'7. CALCULUS OF THE CONSTANT FOR THE HYDROGEN DISSOCIATION REACTION
'*******************************************************************

gf = 0
```

```
DO

IF k7 = 0 THEN EXIT DO

p = (1 + a + a * e) * y1 + (1 + b + c + b * e + 2 * b * gf + c * gf) * y2
p = p + (1 + d) * y3 + (1 + e) * y4


fc = 4 * gf ^ 2 * (2 * b + c) * y2 - k7 * (1 - gf) * p

fp = 8 * gf * (2 * b + c) * y2 + k7 * p - k7 * (1 - gf) * (2 * b + c) * y2

gfn = gf - fc / fp
dif = ABS(gfn - gf) / gfn
gf = gfn

LOOP UNTIL dif <= .000001


'.........................................................................


IF af <> 0 THEN
      IF ABS(a - af) / af >= .000001 THEN
         a = af: GOTO 101
      END IF
END IF


IF bf <> 0 THEN
      IF ABS(b - bf) / bf >= .000001 THEN
         b = bf: GOTO 101
      END IF
END IF


IF cf <> 0 THEN
      IF ABS(c - cf) / cf >= .000001 THEN
         c = cf: GOTO 101
      END IF
END IF


IF df <> 0 THEN
      IF ABS(d - df) / df >= .000001 THEN
         d = df: GOTO 101
      END IF
END IF


IF ef <> 0 THEN
      IF ABS(e - ef) / ef >= .000001 THEN
         e = ef: GOTO 101
      END IF
END IF


IF ff <> 0 THEN
      IF ABS(f - ff) / ff >= .000001 THEN
         f = ff: GOTO 101
      END IF
END IF


IF gf <> 0 THEN
      IF ABS(g - gf) / gf >= .000001 THEN
         g = gf: GOTO 101
      END IF
END IF
```

```
'--------------------------------------------------------------
'CALCULUS OF VOLUMES OF FLUE GASES COMPONENTS AFTER DISSOCIATION
'--------------------------------------------------------------

'Mollecular nitrogen volume (vnid)
'................................
        vnid = (1 - d - f) * y3

'Mollecular oxygen volume (voxd)
'..............................
        voxd = (1 - e) * (a * y1 + b * y2 + y4) - f * y3

'Carbon dioxyde volume (vcdid)
'............................
        vcdid = (1 - 2 * a) * y1

'Water vapour volume (vwd)
'........................
        vwd = (1 - 2 * b - 2 * c) * y2

'Nitrogen oxyde volume (vnod)
'...........................
        vnod = 2 * f * y3

'Carbon oxyde volume (vcod)
'.........................
        vcod = 2 * a * y1

'Mollecular hydrogen volume (vh2d)
'................................
        vh2d = (1 - g) * (2 * b + c) * y2

'Hydroxyl volume (vohd)
'.....................
        vohd = 2 * c * y2

'Atomic hydrogen volume(vhd)
'..........................
        vhd = 2 * g * (2 * b + c) * y2

'Atomic nitrogen volume(vnd)
'..........................
        vnd = 2 * d * y3

'Atomic oxygen volume(vod)
'.........................
        vod = 2 * e * (a * y1 + b * y2 + y4)

'Flue gases volume after dissociation
'....................................
        vfgd = vnid + voxd + vcdid + vwd + vnod + vcod + vh2d + vohd + vhd + vnd + vod



'-------------------------------------------------------------
'MOLE FRACTIONS AFTER DISSOCIATION
'-------------------------------------------------------------

'Mollecular nitrogen mole fraction (znid)
'.......................................

        znid = vnid / vfgd

'Mollecular oxygen mole fraction (zoxd)
'......................................
        zoxd = voxd / vfgd

'Carbon dioxyde mole fraction (zcdid)
'....................................
```

```
        zcdid = vcdid / vfgd

'Water mole fraction (zwd)
'...........................
        zwd = vwd / vfgd

'Nitrogen oxyde mole fraction (znod)
'....................................
        znod = vnod / vfgd

'Carbon oxyde mole fraction (zcod)
'..................................
        zcod = vcod / vfgd

'Mollecular hydrogen mole fraction (zh2d)
'........................................
        zh2d = vh2d / vfgd

'OH mole fraction (zohd)
'........................
        zohd = vohd / vfgd

'Atomic hydrogen mole fraction (zhd)
'....................................
        zhd = vhd / vfgd

'Atomic nitrogen mole fraction(znd)
'...................................
        znd = vnd / vfgd

'Atomic oxygen mole fraction (zod)
'.................................
        zod = vod / vfgd

RETURN


printing:

PRINT
PRINT "HIT ANY KEY TO PRINT VOLUMES AND MOLE FRACTIONS OF FLUE GASES COMPONENTS"

DO
h$ = INKEY$
LOOP UNTIL h$ <> ""

IF xoxd = .21 AND lambda = 1.07 THEN
        a$ = "B A S E    C A S E"
     ELSEIF xoxd = .21 AND lambda <> 1.07 THEN
        a$ = "A I R"
     ELSE
        a$ = "O X Y G E N"
END IF

PRINT "#######################################################################"
PRINT "                       "; a$
PRINT "-----------------------------------------------------------------------"
PRINT "oxygen fraction in dry air (xoxd)          = "; xoxd
PRINT "Lambda                                     = "; lambda
PRINT "#######################################################################"
PRINT "Flue gases temperature after dissociation = "; tt; TAB(56); " Degrees Kelvin"
PRINT
PRINT "Volumes of flue gases components at temperature"; tt; "[K]"
PRINT "======================================================================="
PRINT "Carbon dioxyde volume (vCO2):      "; "vCO2 = "; vcdid; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Water volume (vH2O):               "; "vH2O = "; vwd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Mollecular hydrogen volume (vH2): "; "vH2  = "; vh2d; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Carbon oxyde volume (vCO):         "; "vCO  = "; vcod; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Mollecular oxygen volume (vO2):    "; "vO2  = "; voxd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "OH volume (vOH):                   "; "vOH  = "; vohd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Atomic oxygen volume (vO):         "; "vO   = "; vod; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Atomic hydrogen volume (vH):       "; "vH   = "; vhd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Mollecular nitrogen volume (vN2): "; "vN2  = "; vnid; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "Nitrogen oxyde volume (vNO):       "; "vNO  = "; vnod; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
```

```
PRINT "Mollecular nitrogen volume (vN):  "; "vN   = "; vnd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT "..................................................................."
PRINT "Flue gases volume (vfgd):         "; "vfgd  = "; vfgd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
PRINT
PRINT "Mole composition of flue gases at temperature"; tt; "[K]"
PRINT "==================================================================="
PRINT "Carbon dioxyde mole fraction (CO2):     "; "CO2 = "; zcdid;
PRINT "Water mole fraction (H2O):              "; "H2O = "; zwd;
PRINT "Mollecular hydrogen mole fraction (H2): "; "H2  = "; zh2d;
PRINT "Carbon oxyde mole fraction (CO):        "; "CO  = "; zcod;
PRINT "Mollecular oxygen mole fraction (O2):   "; "O2  = "; zoxd;
PRINT "Hydroxyl mole fraction (OH):            "; "OH  = "; zohd;
PRINT "Atomic oxygen mole fraction (O):        "; "O   = "; zod;
PRINT "Atomic hydrogen mole fraction (H):      "; "H   = "; zhd;
PRINT "Mollecular nitrogen mole fraction (N2): "; "N2  = "; znid;
PRINT "Nitrogen oxyde mole fraction (NO):      "; "NO  = "; znod;
PRINT "Atomic nitrogen mole fraction (N):      "; "N   = "; znd;
PRINT


PRINT
PRINT "PRINT THE ABOVE DATA ON THE PRINTER?"
PRINT
PRINT "Hit 'y' for YES and 'n' for NO"
PRINT

DO
 pr$ = INKEY$
LOOP UNTIL pr$ = "y" OR pr$ = "n"

IF pr$ = "y" THEN
       GOTO 1001
   ELSEIF pr$ = "n" THEN
       GOTO 2002
END IF



1001

LPRINT "####################################################################"
LPRINT "                      "; a$
LPRINT "--------------------------------------------------------------------"
LPRINT "oxygen fraction in dry air (xoxd)          = "; xoxd
LPRINT "Lambda                                     = "; lambda
LPRINT "####################################################################"
LPRINT "Flue gases temperature after dissociation = "; tt; TAB(56); " Degrees Kelvin"
LPRINT
LPRINT "Volumes of flue gases components at temperature"; tt; "[K]"
LPRINT "===================================================================="
LPRINT "Carbon dioxyde volume (vCO2):     "; "vCO2 = "; vcdid; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Water volume (vH2O):              "; "vH2O = "; vwd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Mollecular hydrogen volume (vH2): "; "vH2  = "; vh2d; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Carbon oxyde volume (vCO):        "; "vCO  = "; vcod; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Mollecular oxygen volume (vO2):   "; "vO2  = "; voxd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "OH volume (vOH):                  "; "vOH  = "; vohd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Atomic oxygen volume (vO):        "; "vO   = "; vod; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Atomic hydrogen volume (vH):      "; "vH   = "; vhd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Mollecular nitrogen volume (vN2): "; "vN2  = "; vnid; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Nitrogen oxyde volume (vNO):      "; "vNO  = "; vnod; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "Mollecular nitrogen volume (vN):  "; "vN   = "; vnd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT "...................................................................."
LPRINT "Flue gases volume (vfgd):         "; "vfgd  = "; vfgd; TAB(57); " m3 / m3 fuel"
LPRINT
LPRINT "Mole composition of flue gases at temperature"; tt; "[K]"
LPRINT "===================================================================="
LPRINT
LPRINT "Carbon dioxyde mole fraction (CO2):     "; "CO2 = "; zcdid;
LPRINT "Water mole fraction (H2O):              "; "H2O = "; zwd;
LPRINT "Mollecular hydrogen mole fraction (H2): "; "H2  = "; zh2d;
LPRINT "Carbon oxyde mole fraction (CO):        "; "CO  = "; zcod;
LPRINT "Mollecular oxygen mole fraction (O2):   "; "O2  = "; zoxd;
LPRINT "Hydroxyl mole fraction (OH):            "; "OH  = "; zohd;
LPRINT "Atomic oxygen mole fraction (O):        "; "O   = "; zod;
```

```
LPRINT "Atomic hydrogen mole fraction (H):      "; "H   = "; zhd;
LPRINT "Mollecular nitrogen mole fraction (N2): "; "N2  = "; znid;
LPRINT "Nitrogen oxyde mole fraction (NO):      "; "NO  = "; znod;
LPRINT "Atomic nitrogen mole fraction (N):      "; "N   = "; znd;
LPRINT

2002 RETURN
```

INDEX

A

B

C

D